

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS
Departamento de Petrología y Geoquímica



TESIS DOCTORAL

**Distribución, composición y génesis (biótica/abiótica) de los
espeleotemas de las cuevas volcánicas de la Isla Terceira
(Azores, Portugal)**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Raquel Daza Brunet

Directora

María Ángeles Bustillo Revuelta

Madrid, 2015

Tesis Doctoral

DISTRIBUCIÓN, COMPOSICIÓN Y GÉNESIS (BIÓTICA/ABIÓTICA) DE LOS ESPELEOTEMAS DE LAS CUEVAS VOLCÁNICAS DE LA ISLA TERCEIRA (AZORES, PORTUGAL)



Raquel Daza Brunet

Departamento de Geología
Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSIC



Museo Nacional
de Ciencias Naturales
Dpto. Geología



Universidad
Complutense de Madrid

Facultat de Ciencias Geológicas

Dpto. Petrología y Geoquímica



CSIC

Consejo Superior de
Investigaciones Científicas

Tesis Doctoral

DISTRIBUCIÓN, COMPOSICIÓN Y GÉNESIS (BIÓTICA/ABIÓTICA) DE LOS ESPELEOTEMAS DE LAS CUEVAS VOLCÁNICAS DE LA ISLA TERCEIRA (AZORES, PORTUGAL)

Raquel Daza Brunet

Madrid, Junio de 2015



Museo Nacional
de Ciencias Naturales
Dpto. Geología



Universidad
Complutense de Madrid

Facultat de Ciencias Geológicas

Dpto. Petrología y Geoquímica



CSIC

Consejo Superior de
Investigaciones Científicas

DISTRIBUCIÓN, COMPOSICIÓN Y GÉNESIS (BIÓTICA/ABIÓTICA) DE LOS ESPELEOTEMAS DE LAS CUEVAS VOLCÁNICAS DE LA ISLA TERCEIRA (AZORES, PORTUGAL)

Memoria presentada para optar al Grado de Doctora
en Geología por Raquel Daza Brunet

Madrid, Junio de 2015

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Geología del Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSIC bajo la dirección de M. Ángeles Bustillo Revuelta, Investigadora científica del Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSICz y tutorizada por la Catedrática Ana M. Alonso Zarza de la Universidad Complutense de Madrid.

Doctoranda:

Directora de Tesis:

Tutora de Tesis:

Raquel Daza Brunet

M. Ángeles Bustillo Revuelta

Ana M. Alonso Zarza

Agradecimientos

Una tesis doctoral es un duro inicio y aliviante final de la primera etapa investigadora. Dicho esto, los agradecimientos de esta tesis hacen referencia a todos aquellos que me han ayudado a sobrellevar este duro trabajo, ya sea de una forma profesional o personal, esta última, es la ayuda más importante que he recibido, ya que sin ella hubiera sido imposible terminar este trabajo. Hay muchas personas que han formado parte de mi vida en este período y no me gustaría dejar a nadie fuera, así que pido disculpas de antemano por si algún nombre no sale en este listado.

En primer lugar agradecer a mi directora de tesis Dra. María Ángeles Bustillo Revuelta por su dirección y supervisión exhaustiva de todo el trabajo realizado hasta el momento. Lo más importante para mí, ha sido su amplia disponibilidad, dejando de lado todo lo que estuviera haciendo en cualquier momento para atenderme, siendo una de las cosas más importantes que hay que valorar y destacar en el trabajo conjunto de esta tesis doctoral.

Mis agradecimientos al Departamento de Geología del Museo Nacional de Ciencias naturales (MNCN) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por la oportunidad de llevar a cabo esta investigación y por los recursos que ha habido a mi disposición, destacando el equipo técnico del Laboratorio de Técnicas no Destructivas Microscopias y Espectroscopias: Laura Tormo, Marta Furió y Alberto Jorge por su trabajo y disposición. A Manolo y Juan Manuel del Laboratorio de preparación de muestras, por su buen humor, simpatía y por su constante preocupación por mi bienestar, además de su impecable trabajo como laborantes. Cómo no, debo agradecer a "Puri", por ser "la alegría del pasillo", su trato cariñoso y su apoyo tan necesario para mí en tantos momentos.

A mis compañeros doctores de despacho con los que he compartido muchas vivencias en estos años. Especialmente destacar a mis amigas e incondicionales compañeras: Elena García-Antón, Alba Beltrán Díez, Miriam Álvarez Gallego y Emma Losantos Guillen. Gracias por la paciencia, ayuda, risas y comedias realizadas a partir de muchos momentos desagradables y desafortunados. Esto hubiera sido mucho más duro sin vosotras.

A mi tutora de la Universidad Complutense de Madrid del Departamento de Petrología y Geoquímica, Dra. Ana Alonso Zarza por el apoyo y consejos recibidos. Gracias por ser una persona tan clara y pragmática.

A mis amigas Dra. Andrea Martín Pérez y Dra. Rebeca Martín García grandes expertas en cuevas, por su gran ayuda, apoyo y comprensión, siempre han estado ahí para cualquier duda sin resolver, dándome todos los consejos necesarios para desarrollar y terminar la tesis lo mejor y lo antes posible. Sois las mejores.

Agradecer al Grupo espeleológico de “Os Montanheiros” por su colaboración y ayuda en todas las tareas de campo, sobre todo a Fernando Pereira (“Pardal”) por facilitarme tanto la el trabajo y sobretodo hacerlo lo más divertido posible.

A João Carlos Nunes de la *Universidade dos Açores (São Miguel)* y Maria Rosario Carvalho de la *Universidade do Lisboa*, por su colaboración en campo e investigadora durante el desarrollo de esta tesis doctoral.

Gracias a Clemente Recio de la Universidad de Salamanca por su buen trato, amabilidad y compartir sus conocimientos sobre isótopos estables.

Agradecer a Jose María Calaforra y Paolo Forti su ejemplo, vocación, experiencia, y sobretodo su alegría y disfrute a la hora de trabajar.

Muchísimas gracias a Roberto F. García (fotógrafo y amigo) y Carolina Ruíz (modelo y amiga) por su colaboración y profesionalidad. A parte de por aguntarme. Es una maravilla trabajar con vosotros. Las fotografías de las galerías fotográficas expuestas en esta Tesis Doctoral son cortesía del equipo de ESPELEOFOTO.

En las estancias breves en el extranjero disfrutadas, de 3 meses cada una, he encontrado gente maravillosa digna de ser nombrada aquí. En New Mexico (USA), concretamente en la universidad *New Mexico TECH*, a mi “advisor” Dra. Penelope Boston y a la técnica de laboratorio de geomicrobiología Rasima Bakhtiyarova, por recibirme con los brazos abiertos, darme su valiosa experiencia investigadora y personal, quererme tanto y sobre todo por valorar mi trabajo. A mi compañera de universidad Laura Rosales y Dasy Morgan, y muy especialmente a mis amigas Berta Gutierrez, Miriam Desroches, Rachel Sherman y amigo Jorge Cisneros, Rick Consentino, Sam Rochelle, Cody James y Scott Roberts, por todo lo vivido y hacer que la experiencia fuera inolvidable.

Tanto en las campañas de campo como en la estancia breve en la Isla Terceira (Azores), agradecer al Grupo de investigación de Ciencias Agrarias de la *Universidade de las Açores dirigido* por Dra. Lurdes Daktevicus Enes, gracias a su colaboración y buen recibimiento. A mi amiga Dra. Cristina Riquelme por ayudarme y ofrecerme toda su experiencia en microbiología en cuevas. Por su cariño, voluntad, positivismo.

A mis “primos” de las Azores, Alba Guerrero “Rusa”, Francisco García “Paco”, Jose Zaragoza “Semillas”, Lucas Lamelas “Lacasitox”, Luis Ansias “Casco”, Sergio Fernández, Rui Miguel Carvalho, y amigos Marga Florencio, Teresa Ferreira, Sophie Wallon, Charles-Emmanuel, Noelia

Graciolo, Nuno Luis, etc., por su colaboración altruista y entusiasta en las tareas de campo, por ser mi gran familia, por su amistad y hacer que me sintiera como en casa.

A mis grandes amigos madrileños Moisés Martín y Miguel Rodríguez por todo vuestro apoyo incondicional, por lo disfrutado y sufrido juntos y por todo lo que nos queda.

A Marina Viñas y Merce Merino por ser las mejores compañeras de piso que he tenido, y a Alejo Albors, un gran descubrimiento de última hora.

A mis mejores amigas, que incluso estando repartidas por todo el mundo siempre están y sé que estarán ahí: Natalia Pentinat, Maru Arriaga y Gemma Sendra.

Muchas gracias a Ciscu Sanchez Merino por su apoyo y aguante durante todos estos años separados por causa de un sueño: ser Doctora en Geología.

Lo más importante para mí es agradecer a mi familia (en especial a mi madre) y a mis tías (Leo y Carme) por siempre estar ahí y darme su gran apoyo en cada paso que doy en mi vida y mostrar un gran interés, respeto, admiración y entusiasmo por mi vocación como geóloga.

Este trabajo ha sido realizado durante el disfrute de una beca/contrato JAE-Predoc del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) en el Museo Nacional de Ciencias Naturales, cofinanciada por el Fondo Social Europeo (ESF). La investigación no podría haberse llevado a cabo sin el apoyo económico de los proyectos CLG 2008-05584-CO2 y CGL 2011-27826-CO2-02 del Ministerio de Economía y Competitividad.

"Un caprice de la nature tel qu'on n'en connaît pas de semblable"

"Un capricho de la naturaleza del que no se conoce nada igual"

"A whim of nature as there is nothing like it"

Édouard Alfred Martel. *Abîme de Bramabiau* (1888)



Foto: Cueva de los Cristales. Mina de Naica, Chihuahua (Norte de México).

A la meva iaia Leo.
A la meva mare.

ÍNDICE

ABSTRACT	i-iv
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 OBJETIVOS	3
1.3 INTERÉS DEL TRABAJO	4
2. ANTECEDENTES	5
2.1 CUEVAS VOLCÁNICAS	5
2.2 ESPELEOTEMAS EN CUEVAS VOLCÁNICAS	8
2.2.1 Primeros estudios	8
2.2.2 Estado actual el conocimiento	8
2.3 MINERALES NO CRISTALINOS	12
2.3.1 Introducción	12
2.3.1.1 Composición y estructura del ópalo	12
2.3.1.2 Solubilidad de la sílice	12
2.3.1.3 Efecto del pH	13
2.3.1.4 Polimerización y condensación	14
2.3.1.5 Biomineralización de la sílice	15
2.3.2 Composición y estructura de la alofana, imogolita y haloisita	17
2.3.2.1 Biomineralización de la alofana, imogolita y haloisita	19
2.3.3 Composición y estructura de los óxi/hidróxidos de hierro y hisingerita	19
2.3.3.1 Biomineralización de los óxi/hidróxidos de hierro y hisingerita	20
2.3.4 Composición y estructura de los óxidos de manganeso	

y hausmanita	
2.3.4.1 Biomineralización de los óxidos de manganeso y hausmanita	22
3. METODOLOGÍA	24
3.1 TRABAJO BIBLIOGRÁFICO	24
3.2 TRABAJO DE CAMPO	26
3.2.1 Muestreo de los materiales de estudio	26
3.2.1.1 Tubo de lava de Branca Opala	26
3.2.1.2 Sima de Algar do Carvão	29
3.2.1.3 Tubo de lava: Galeria da Queimada	29
3.3 TRABAJO DE LABORATORIO	30
3.3.1 Difracción de Rayos X	30
3.3.1.1 Polvo Total	31
3.3.1.2 Agregados orientados (fracción <2mm)	31
3.3.2 Microscopía Óptica de lámina delgada	31
3.3.3 Espectrometría Raman	32
3.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con Energía Dispersiva (EDS)	33
3.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Longitud de onda	35
3.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con Catodoluminiscencia (CL)	37
3.3.7 Espectrometría de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-ES) y Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP- MS)	37
3.3.7.1 Espectrometría de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-ES)	37
3.3.7.2 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP- MS)	37
3.3.8 Análisis isotópico (isótopos estables $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ y $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$)	38
3.4 TRABAJO DE GABINETE	40
4. ISLAS AZORES	41
4.1 CONTEXTO GEOGRÁFICO Y GEOLÓGICO	41

4.2 CLIMA	45
4.2.1 Temperatura	45
4.2.2 Precipitaciones	45
5. ZONA DE ESTUDIO: ISLA TERCEIRA	46
5.1 CONTEXTO GEOGRÁFICO Y GEOLÓGICO	46
5.1.1 Vulcanología	46
5.1.2 Las 5 estructuras volcánicas principales que forman la Isla Terceira	49
5.1.2.1 Sierra del volcán Santa Bárbara	49
5.1.2.2 El volcán Guilherme Moniz y el Macizo de la Serra do Morião	49
5.1.2.3 El complejo volcánico de Pico Alto	50
5.1.2.4 El volcán de Cinco Picos, Serra do Cume y Serra de Ribeirinha	50
5.1.2.5 Zona Basáltica Fisural (ZBF)	51
5.2 CUEVAS VOLCÁNICAS DE LAS ISLAS AZORES	52
5.2.1 Tipos de cuevas volcánicas en la Isla Terceira	52
5.2.1.1 Tubos volcánicos	53
5.2.1.2 Simas volcánicas	53
6. CUEVAS VOLCÁNICAS ESTUDIADAS	56
6.1 CONTEXTO GEOGRÁFICO Y GEOLÓGICO	56
6.2 CUEVAS CON ESPELEOTEMAS DE SÍLICE: BRANCA OPALA Y ALGAR DO CARVÃO	56
6.2.1 Introducción	56
6.2.2 Cueva de Branca Opala	58
6.2.2.1 Introducción	59
6.2.2.2 Exceptional silica speleothems in a volcanic cave: A unique example of silicification and sub-aquatic opaline stromatolite formation (Terceira, Azores)	59
6.2.2.3 Contenido en agua del ópalo en los estromatolitos opalinos	83
6.2.2.4 Conclusiones parciales	89
● Galería Fotográfica	91

6.2.3 Cueva de Algar do Carvão	95
6.2.3.1 Introducción	96
6.2.3.2 Características generales	96
6.2.3.3 Tipos de espeleotemas	97
6.2.3.4 Mineralogía por difracción de rayos X	98
6.2.3.5 Contenido en agua del ópalo en los espeleotemas silíceos	99
6.2.3.6 Estructura a microescala y observaciones en MEB	99
6.2.3.7 Discusión y conclusiones parciales	102
● Galería Fotográfica	104
6.2.4 Análisis comparativo de las cuevas de Algar do Carvão y Branca Opala	108
6.2.4.1 Introducción	108
6.2.4.2 Composición isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ y δD) de espeleotemas silíceos en las cuevas de Algar do Carvão y Branca Opala (Isla Terceira, Azores, Portugal) / Isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ y δD) of silica speleothems of the Algar do Carvão and Branca Opala volcanic caves (Terceira Island, Azores, Portugal)	108
6.2.4.3 Conclusiones parciales	121
6.3 CUEVA CON ESPELEOTEMAS FORMADOS POR ALOFANA Y ÓXI/HIDRÓXIDOS DE Fe y Mn:	122
6.3.1 Galeria da Queimada	122
6.3.1.1 Introducción	123
6.3.2.1 Estalactitas asociadas a raíces	125
6.3.2.1.1 Introducción	125
6.3.2.1.2 Allophanic and ferric root-associated stalactites: biomineralization induced by microbial activity (Galeria da Queimada lava tube, Terceira, Azores)	125
6.3.2.3 Conclusiones parciales	143
● Galería Fotográfica	145
7. DISCUSIÓN GLOBAL	149
7.1 DIFERENCIAS ENTRE LAS CUEVAS VOLCÁNICAS ESTUDIADAS:	149

CONTEXTO GEOLÓGICO Y CARACTERÍSTICAS GENERALES

7.2 ESPELEOTEMAS DE SÍLICE	150
7.2.1 Variabilidad mineralógica y composicional	150
7.2.2 Diversidad de génesis y ambientes	152
7.2.3 Dualidad orgánica/inorgánica en las microlaminaciones	154
7.2.4 Las bacterias y la biomineralización	155
7.3 ESPELEOTEMAS DE ALOFANA Y MINERALES DE ÓXI/HIDRÓXIDOS DE FE Y MN	156
7.3.1 Biomineralización: alofana y haloisita	157
7.3.2 Biomineralización: minerales de óxi/hidróxidos de Fe y hisingerita	157
7.3.3 Biomineralización: óxidos de Mn	158
7.4 COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DE LOS ESPELEOTEMAS SILÍCEOS DE BRANCA OPALA Y ALGAR DO CARVÃO	159
7.5 ORIGEN Y COMPOSICIÓN DE LAS AGUAS QUE GENERAN LOS ESPELEOTEMAS DE LAS CUEVAS VOLCÁNICAS ESTUDIADAS	160
8. CONCLUSIONES	162
8.1 Conclusiones finales	162
8.2 Importancia de los resultados obtenidos	166
8.3 Futuros estudios	167
9. BIBLIOGRAFÍA	168

ABSTRACT

This doctoral thesis examines the distribution, composition and genesis of speleothems formed by non-crystalline minerals: amorphous silica, allophane and, Fe and Mn oxyhydroxides, in the subterranean world of Terceira, in the Azores.

The Azores islands lie in the North Atlantic Ocean about 1600 km west of Lisbon, Portugal. The archipelago comprises nine volcanic islands (Flores, Corvo, Graciosa, Terceira, São Jorge, Pico, Faial, São Miguel and Santa Maria) that extend in a NW-SE direction for more than 600 km along the Azores-Gibraltar fault. The islands were created by lava flows from the ocean floor at the conjunction of three tectonic plates: the Eurasian plate to the northeast, the North American plate to northwest, and the African plate to the south.

Terceira Island boasts four polygenetic volcanic systems (Pico Alto, Santa Bárbara, Guilherme Moniz and Cinco Picos) and a Basaltic Fissural Zone that, over the last 50,000 years, was most active in the northwest. All appear along a prominent NW-SE oriented fissure zone that transects the island and which forms part of the Terceira Rift. Three volcanic caves with a variety of speleothems of different origin were chosen for detailed study: the Branca Opala lava tube, the Galeria da Queimada lava tube, and Algar do Carvão Pit.

The Branca Opala lava tube and Algar do Carvão Pit:

The Branca Opala lava tube is situated in the north of the island in the Basaltic Fissural Zone. Some 99 m long, it is slightly inclined from the south. It has two entrances (south and north), and a skylight a few meters from the south entrance. The cave shows three main types of siliceous deposit: opaline stromatolitic speleothems, deposits formed by plant remains mixed with volcanoclastic sediments, and volcanoclastic sediments. Silica-tufa deposits are present outside the cave.

The opaline stromatolites have grown directly on the volcanic rock or on top of other cave deposits. They are beige and brown colour, and their exterior morphology is either botryoidal or one of cloud-like mounds. Their interior shows laminated and layered accretionary structures. Those showing botryoidal morphology are found mainly on the lava tube walls, but always

below a horizontal line (a fossil water level) that can be followed throughout the cave. This confirms that these stromatolites formed in a palaeolake under submerged conditions. During their formation the system was relatively closed; certainly the north entrance was not open. Their internal growth patterns show no important discontinuities, further indicating a tranquil formation environment. No stromatolite is found beyond the perimeter of the palaeolake. In those places where cloud-like stromatolitic forms appear, the lava tube was likely flooded to the ceiling.

Three types of opaline stromatolites are discernible in the Branca Opala lava tube: Types I - the most common, II - just beneath the fossil water level, and III - stromatolitic crust. Types I and II, found along the walls of the lava tube, all appear below the water level line. The Type III stromatolitic crusts near the south entrance indicate a somewhat less deep water column for the edge of the palaeolake. All the lava tube's stromatolites are formed only of opal-A. They show no important diagenetic modifications, facilitating the study of their genesis.

Deposits formed by silicified plant remains mixed with volcanoclastic sediments are sometimes stuck to the walls and ceiling; some have opaline stromatolitic coatings. They are composed of fragments of leaves, wood from trunks, twigs, and roots. Both the recent and older plant material was transported into the cave by flowing water.

The volcanoclastic rocks and sediments consist of autochthonous breccias from collapsed parts of the lava tube ceiling, plus allochthonous volcanoclastic sediments transported into the cave by flowing water. The volcanoclastic rocks and sediments formed before the silica speleothems. Very fine volcanic sediments cover much of the surface of the opaline stromatolites, indicating them to be inactive. These fine sediments often consist of a mixture of tiny volcanic rock fragments and opaline mud.

The silica-tufa deposits formed from a mixture of silicified plant remains (trunks and twigs, roots, moss and lichens), volcanic clasts, and iron oxides/hydroxides. Each of the above components is covered by compact or porous laminated silica coatings.

Different silicified filamentous bacterial frameworks were found in all the deposits described. Bacterial filaments therefore colonized the entire lava tube, along with small ponds outside the cave. Different bacterial communities were responsible for the major growth layers of the opaline stromatolites. These changes in bacterial communities cannot be explained by variations in the energy of the water, fluctuations in the water level, or variations in light intensity; the different major growth layers were formed in the same, almost closed, dark and stable palaeolake.

The Algar do Carvão Pit is located in the central part of the island in the Basaltic Fissural Zone. Of complex genesis, it is composed of two parts: 1) a recent part formed by the large chimney of a volcanic cone (45 m down) that was active some 2000 year ago, and 2) an old

part, related to siliceous volcanic activity (trachytic lavas; 3200 years old), in the form of a large dome (80 m down). The pit drops down some 125 m; at the bottom there is a lake.

The Pit is home to the largest siliceous speleothems ever described, including stalactites, stalagmites, gours and flowstones. All are composed of opal-A, and were formed by continuous dripwater. The interior structure of these speleothems is one of parallel, white and transparent microlaminae, except for the gours, which show wavy microlaminations. Filamentous structures are rarely observed.

An isotopic composition study ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ and $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$) to compare the Branca Opala lava tube and Algar do Carvão Pit determined their geochemical signatures and conditions of formation. The $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ data for the speleothems of both caves were quite similar (-102.0 ± 10.5 ‰ for the former and -103.7 ± 11.1 ‰ for the latter), and it can be assumed that the fluids involved in the deposition of their silica were similar. The $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ values for the Algar do Carvão speleothems were higher than those of the Branca Opala stromatolites (39.4 ± 0.3 ‰ compared to 35.2 ± 0.8 ‰). The diagenesis that affected the opal A may explain, in part, the observed differences. However, other genetic factors may also have been involved; for example, the Algar do Carvão stalactites formed in sub-aerial conditions under the influence of evaporation processes, while the Branca Opala speleothems formed under submerged conditions. It is also possible that the water that gave rise to the Branca Opala speleothems was 10°C warmer than that which formed the Algar do Carvão stalactites.

The intense silicification that occurs in both caves cannot be explained by the simple leaching of meteoric water through the volcanic rocks or sediments. A hydrothermal silica source may have been involved. The silica source of the stromatolitic speleothems, silicified vegetal remains and silica-tufa deposits of the Branca Opala lava tube was likely highly super-saturated water. This type of water, and the rapid silica precipitation it would allow, suggest a local hydrothermal source was present either in the lava tube or nearby. However, analysis of the major, minor and rare earth elements of the opaline stromatolites and silica-tufa deposits was unable to confirm such an origin; all the elements detected, except for silica, were found in the volcanoclastic grains within these stromatolites.

A hypothesis can be proposed, however, for the Algar do Carvão Pit. The boiling of water and the transfer of acidic gases (CO_2 and H_2S) to the resulting vapour occurs at the top of geothermal systems. This vapour may then penetrate the surface giving rise to fumarolic activity, or it may mix with the groundwater, causing its acidification. This would circulate through the fractures in the cave's volcanic rock and dissolve the minerals they contain, strongly enriching the water in silica. The silica would precipitate when this water entered into the cave proper, the consequence of redox reactions and pH changes. In places, bacteria present in the environment might become trapped in the silica phases.

The Galeria da Queimada lava tube:

The Galeria da Queimada lava tube is located in grassland south of Biscoitos in the Basaltic Fissural Zone at the centre of Terceira. It is 640 m in length. Near the entrance, the tube splits into two galleries (left and right). The speleothems of this lava tube – among which are stalactites, stalagmites, columns, gourds and flowstones - are still growing. Given their location very close to the ground surface, their growth is influenced by the humid climate.

The present work characterizes a rather rare type of speleothem also found in this cave: rootsicles (root-associated stalactites). These show a mineralogical composition and developmental association with microbes. They were found aligned with the ceiling's cooling-crack system. Formed mainly of allophane, hydrous ferric oxides minerals (HFO) and Mn oxide minerals (the vast majority of rootsicles around the world are composed of calcite), these rootsicles provide an excellent opportunity for studying the biomineralization in caves induced by microbial activity. This work is the first to describe allophane biomineralization in caves.

Three rootsicle types were distinguished - incipient, hard (white and red) and black spongy – which showed different mineralogy, texture and structure. However, allophane, HFO minerals and Mn oxides, typical of andisols (the soil type covering the lava tube roof), which precipitated from the dripwater running along the roots, became involved in the formation of all these rootsicles.

Incipient rootsicles represent the first step in rootsicle formation. Those examined showed the microbial products of root putrefaction and the initial replacement of plant tissues by allophane. The microbial by-products of plant decomposition could help in such replacement. An active role for the roots themselves in rootsicle formation is unclear, although they can cause localized changes in dripwater CO₂ levels and thus enhance the initial inorganic precipitation of allophane via the resulting pH changes.

The hard rootsicles - the most developed – have a central zone containing one or more partially or totally mineralized roots, plus an outer zone made up of many concentric rings composed of allophane and/or Si-rich HFO minerals. In the white hard rootsicles, the intermediate zone was interpreted as a consequence of the relationship between the root and the surrounding precipitation environment, as seen in soil rhizhcretions. An alternation of organic and inorganic precipitation of allophane and Si-rich HFO minerals built up the ring structure. Organic precipitation was facilitated by bacteria (observed in large quantities in SEM images), which appear as filamentous structures. Some porous bacterial rings became progressively cemented and eventually compact. The changes in the pH of the dripwater and in cave temperature would favour the inorganic precipitation of allophane and HFO minerals in compact rings, although most precipitation would be bacterially induced.

The mainly straight filament morphologies seen are indicative of *Leptothrix* spp. The helical morphologies seen (in much smaller numbers) in the red hard rootsicles might be indicative of *Gallionella* spp. In general, organic matter (roots and their decomposition products) and bacterial activity left their mark in the rootsicles as G and D bands in the carbonaceous material (detected by micro-Raman analysis).

The black spongy rootsicles, formed mainly of allophane and Mn oxides, conserve rotten root material. It is reasonable to hypothesize that microorganisms, especially bacteria, but also fungi, catalyse the oxidation of Mn (II) to form Mn (III, IV) oxide minerals. Zn and Ce were incorporated into these manganese oxides, probably as a further consequence of microbial activity. Mn oxide minerals, and occasionally hisingerite, appear as black patches, spots and thin layers in all the types of rootsicle examined.

The white hard, red hard and black spongy rootsicles develop preferentially in different parts of the cave. The surface conditions above the cave roof (pasture fields, or boundaries between these and dense vegetation), may influence the type of rootsicle found – these soils may be of different pH, contain different amounts of organic matter, or differ in their colloidal composition, etc. The red hard rootsicles were mainly found under areas of pasture with waterlogged soils and small ponds. The white hard and black spongy rootsicles were mainly located where the roof is close to the surface, and where the surface vegetation (hydrangeas, brambles, ferns etc.) is dense along the boundaries of pasture fields.

In summary, the present work describes the speleothems of three of Terceira's volcanic caves, explains their mineralogical composition, and discusses the role of bacteria in their formation.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1

1.1 INTRODUCCIÓN

El archipiélago de las Islas Azores ofrece un laboratorio natural, que capta el interés de científicos de todo el mundo para realizar una gran variedad de estudios multidisciplinarios (biología, biología marina, ecología, geología, etc). Las áreas temáticas más estudiadas en el marco de la geología son, la vulcanología (Nunes 1999; Nunes 2000, 2004; Forzjaz et al. 2001; França et al; 2013), tectónica de placas (Lourenço et al. 1998; Vogt & Jung, 2004; Catalão et al. 2006), hidrotermalismo, hidrogeología y la geomicrobiología (De los Ríos et al. 2011; Gabriel & Northup, 2013; Hathaway, et al. 2013; Northup et al. 2011, 2012; Varela et al. 2009, entre otros).

La investigación del mundo subterráneo en estas Islas, se ha centrado en el estudio biológico, microbiológico, génesis de cuevas, flora y fauna (Borges 1993; Borges et al. 1992; Bustillo et al. 2010; De los Ríos et al. 2011; Gabriel & Northup, 2013; Hathaway, et al. 2013; Northup et al. 2011, 2012; Varela et al. 2009). En cambio, la composición y génesis de los espeleotemas de las cuevas volcánicas en dichas Islas es poco conocido (Hill & Forti, 1997; Forti, 2005; Bustillo et al. 2010; De los Ríos et al. 2011; Hathaway et al. 2014). Se conocen más de 270 cuevas volcánicas en el archipiélago de las Azores, las cuales ofrecen una oportunidad excelente para el estudio de la geo y biodiversidad de las cavidades volcánicas. Por esta razón, son consideradas monumento natural a nivel internacional. Dentro de ellas, se encuentra una gran variedad de espeleotemas con interesantes mineralogías y diversas génesis.

La presente Tesis Doctoral pretende resaltar la importancia que tiene el estudio del mundo subterráneo albergado en el archipiélago de las Azores, más concretamente en la Isla Terceira, centrándose en el estudio de la composición y génesis de los espeleotemas formados únicamente por sílice (SiO_2) o por fases silicatadas de Fe, Al y Mn.

Después de un reconocimiento y estudio general de distintas cuevas de la Isla Terceira, se

han escogido tres cuevas volcánicas que presentan diferentes génesis y una gran variedad de espeleotemas: el tubo lávico de Branca Opala, el de Galeria da Queimada y la sima turística de Algar do Carvão.

Las cuevas de Branca Opala y Algar do Carvão tienen en común la mineralogía de sus espeleotemas, en cambio son cuevas de diferente génesis. Por otro lado, las cuevas de Branca Opala y Galeria da Queimada presentan una génesis idéntica, siendo las dos tubos volcánicos de basalto, sin embargo, contienen espeleotemas muy distintos en composición y génesis.

El tubo volcánico de Branca Opala, constituye un ejemplo único desde el punto de vista mineralógico, petrológico y geomicrobiológico. La precipitación de sílice está directamente relacionada con la actividad microbiana. Es un tubo de lava horizontal de unos 100 m de desarrollo, enclavado en basaltos (Borges et al. 1992). Por otra parte se ha escogido la sima de Algar do Carvão, por ser la única cueva turística en el mundo que contiene espeleotemas de ópalo de grandes dimensiones. La sima es una cámara magmática, compuesta por una chimenea volcánica y domos de lavas traquíticas de 125 m de profundidad. Finalmente, la cueva escogida en tercer lugar, es Galeria da Queimada, un el tubo lávico de con 640 m de desarrollo, de los cuales solo se han topografiado 370 m (Borges et al. 1992). Esta cueva, enclavada en basaltos, ha sido seleccionada por presentar abundantes espeleotemas de hierro y fases silicatadas complejas con Fe, Al y Mn.

La tesis incluye tres artículos en los que soy primera autora. Los artículos están directamente relacionados con el tema de la tesis, y en los tres se estudian la composición y génesis de todos los espeleotemas seleccionados en las tres cuevas escogidas. Estos tres artículos han sido publicados en revistas del SCI: Sedimentology, Estudios Geológicos y Geological Magazine.

El primer artículo (Daza & Bustillo, 2014a), se dedicada a la cueva de Branca Opala, describiendo los espeleotemas de sílice y depósitos de sílice asociados encontrados tanto dentro como fuera de ella. Se centra en el estudio en detalle de los espeleotemas denominados estromatolitos opalinos y en la influencia de una posible fuente hidrotermal en su formación. El segundo artículo presentado (Daza et al. 2014) trata de la comparación entre la composición isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ y δD) de los espeleotemas silíceos de las cuevas de Algar do Carvão y Branca Opala. Por último, el tercer artículo (Daza & Bustillo, 2014b) se centra en la cueva Galeria da Queimada, concretamente en el estudio de un tipo de espeleotema especial (rootsicles: estalactitas asociadas a raíces), analizando todas las fases silicatadas de Al, Fe y Mn encontradas, y los mecanismos de génesis.

Aunque esta tesis está basada fundamentalmente en los tres artículos citados anteriormente, también se sustenta en datos publicados en otras revistas nacionales (Geogaceta, Geotemas y Macla) y en otros nuevos aportados.

1.2 OBJETIVOS

Las cuevas volcánicas escogidas para el estudio de los espeleotemas silíceos, han proporcionado un marco excelente para realizar un estudio minucioso y detallado de la composición y génesis de los distintos tipos de espeleotemas, y su importante relación con la intensa actividad bacteriana muy presente en el ambiente subterráneo en zonas volcánicas (Boston et al. 2001; Northup et al. 2001, 2011, 2012). También se incluye el estudio de sedimentos y rocas silíceas anexas a la cueva de Branca Opala, para su comparación con los depósitos encontrados dentro de ella. Para cumplir este estudio global, se proponen los siguientes objetivos concretos:

- i. Caracterización mineralógica, petrológica y geoquímica general de espeleotemas, sedimentos y rocas con fases silíceas de las cuevas volcánicas escogidas en la Isla Terceira.
- ii. Establecer la relación de la precipitación de fases de la sílice o mixtas (Si-O- Al, Fe) y la influencia catalizadora o nucleadora de las bacterias. Algunos minerales que aparecen en las cuevas están relacionados con actividad bacteriana. Se pretende conocer si las bacterias nuclean la precipitación de las fases silíceas o son atrapadas en la precipitación inorgánica, e incluso establecer si existen estados de mineralización bacteriana intercaladas entre una precipitación inorgánica.
- iii. Integración del conocimiento de los procesos de formación y transformación de las fases silíceas de los depósitos y espeleotemas de las cuevas volcánicas.
- iv. Estudio de la composición isotópica de los espeleotemas silíceos de Branca Opala (tubo de lava) y Algar do Carvão (Chimenea volcánica y cámara magmática) para establecer diferencias entre sí. Además determinar las condiciones de formación de espeleotemas silíceos de diferentes génesis y en diferentes tipos de cuevas volcánicas.
- v. Caracterización de espeleotemas formados a partir de raíces. Este proceso origina un tipo de espeleotemas llamado “rootsicles” poco conocidos. El tubo volcánico de Galeria Da Queimada ofrece una gran oportunidad para su estudio.

1.3 INTERÉS DEL TRABAJO

La realización de esta tesis completa los datos existentes sobre la petrología y formación de las rocas de la sílice en ambientes subterráneos, y su extrapolación a los ambientes subaéreos. También tiene aplicación en campos de indudable interés, tales como:

- Biomineralogía y Astrobiología. Las fases de la sílice son las más apropiadas para guardar el registro orgánico de la Tierra (y por extrapolación la de otros planetas). Los primeros registros de vida de la Tierra están en rocas silíceas. El ácido silícico forma una variedad de complejos iónicos con otras moléculas orgánicas, por lo que en la investigación del Espacio, las fases de la sílice son fundamentales y buscadas preferentemente.

- La paleoclimatología. Muchos de los registros paleoclimáticos cuaternarios se están obteniendo a través del estudio de espeleotemas carbonáticos, y quizás los espeleotemas silíceos pueden completar los estudios globales. En algunos casos la caracterización textural y geoquímica no es lo suficientemente buena, por lo cual la señal geoquímica utilizada puede no corresponder a la señal inicial, sino a la del mineral ya estabilizado.

- La conservación de las cuevas, recursos naturales de gran interés. Desde la antigüedad las cuevas han sido utilizadas como refugio y vivienda para nuestros antepasados y muchas especies animales. Actualmente, las visitas y las modificaciones antrópicas, pueden hacer variar las condiciones naturales del ambiente subterráneo, favoreciendo algunas transformaciones que modifican el microclima y el aspecto visual de la misma, perjudicando su conservación. Solo conociendo bien los procesos de precipitación, se podrá actuar de una manera adecuada para la mejor conservación de estos sistemas.

La sima turística de Algar da Carvão forma parte de la "Red de Áreas Protegidas de Azores", por lo tanto, los datos obtenidos tendrán gran trascendencia científica, de gestión ambiental y de divulgación.

ANTECEDENTES

2

2.1 CUEVAS VOLCÁNICAS

Las cuevas volcánicas son exclusivas de zonas puntuales del planeta donde se producen ascensiones de magma hacia la superficie. Las Islas Azores son un ejemplo, dentro del limitado conjunto de lugares en el mundo donde se pueden encontrar cuevas volcánicas.

El concepto de cuevas volcánicas no implica una génesis específica, solo se refiere a cualquier cavidad formada en rocas volcánicas. Si la oquedad y la roca encajante se forman al mismo tiempo, se llaman cuevas volcánicas primarias o singenéticas.

También pueden formarse cuevas no relacionadas con los procesos volcánicos en terrenos volcánicos, es decir, cavidades producidas mucho tiempo después de formarse la roca encajante. Estas últimas se conocen como cuevas volcánicas secundarias o epigenéticas.

Se describen muchos tipos de cuevas volcánicas, dependiendo de su génesis, siendo estos los más conocidos:

- **Tubos de lava:** son conductos naturales, generalmente con forma de túneles, formados a partir del enfriamiento superficial de un flujo de lava o colada lávica, mientras en su interior siguen fluyendo las lavas más o menos fluidas. Su estructura normalmente se refiere a un simple tubo lineal, sin embargo, pueden llegar a formarse complejas redes de ramales/tubos interconectados a distintos niveles de altura y con unas dimensiones de unos pocos metros a varias decenas de metros (Fig. 2.1a). Los tubos volcánicos más superficiales pueden drenar lava de posteriores emisiones volcánicas después de su formación (Fig. 2.1b).
- **Simas o Chimeneas volcánicas:** oquedad formada a partir de un conducto vertical (Fig. 2.1c).

- **Cuevas por inflación (Inflationary caves):** Este tipo de cueva volcánica puede ser similar a los tubos de lava. Se forman a partir de un hinchamiento/expansión de la corteza maleable exterior del flujo de lava, creando dentro la cavidad (Fig. 2.1d).
- **Cráter de hoyo o de subsidencia (pit-crater):** Es una depresión formada por el hundimiento o colapso de la superficie situada por encima de un vacío subterráneo. Se forma cuando el magma que no alcanza la superficie, se drena y deja un vacío, hundiéndose el suelo sobre él. Son enormes pozos con paredes muy verticales (Fig. 2.1e).
- **Diaclasas volcánicas:** Estas cuevas se forman a partir de erupciones en zonas fracturadas asociadas a la actividad volcánica. Suelen formarse de manera tectónica, por retracción de la lava durante y después de su solidificación (Fig. 2.1f).

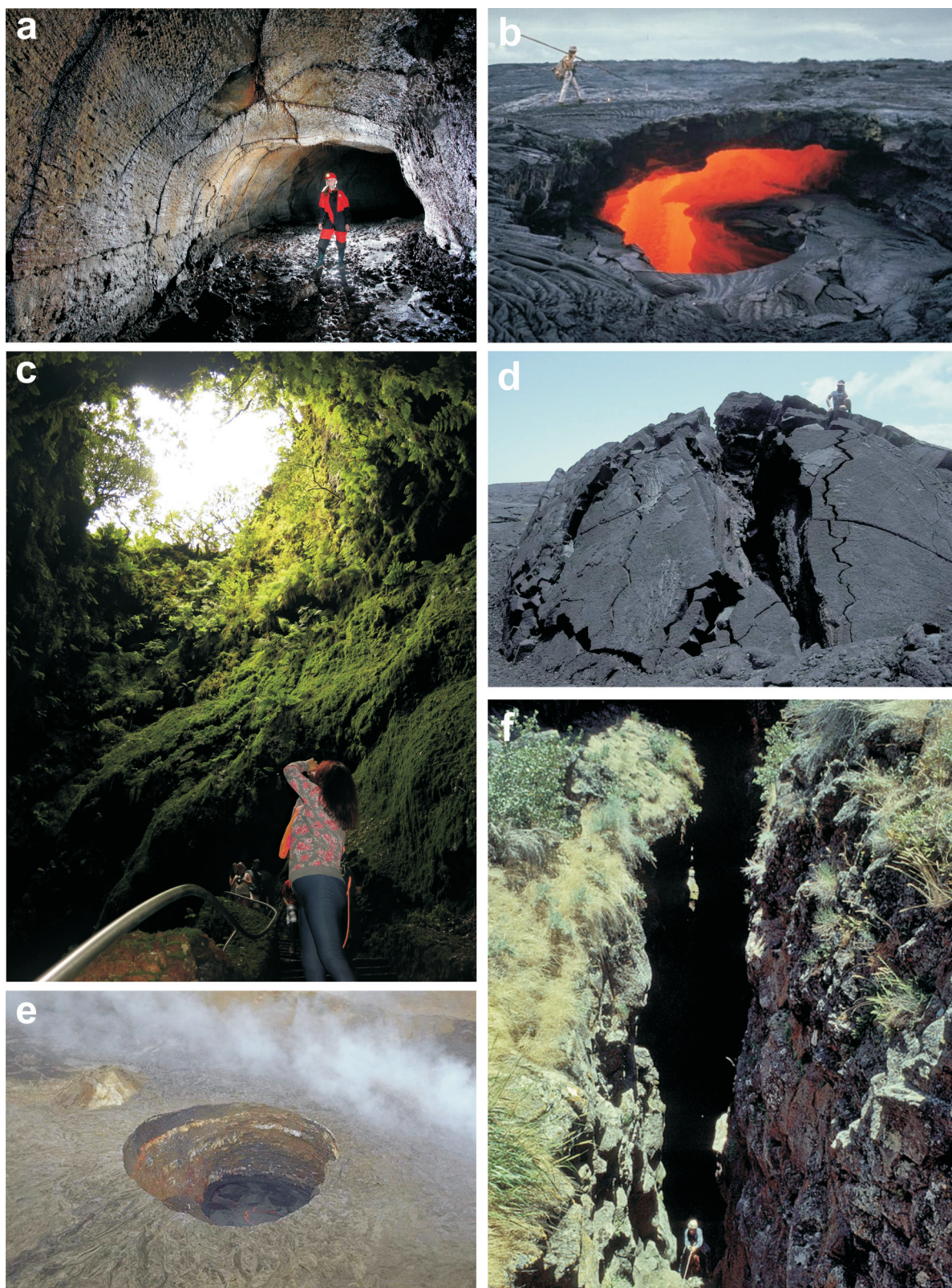


Fig. 2.1: Tipos de cuevas volcánicas, dependiendo de su génesis. (a) Tubo de lava (Tubo Principiantes, Terceira, Azores, Portugal. Foto: Roberto. F. García). (b) Tubos de lava superficiales drenando nuevos flujos de lava (Ulu flank, Hawái, Estados Unidos). Foto: Jeffrey Judd. (c) Chimenea volcánica (Sima de Algar do Carvão, Terceira, Azores, Portugal. Foto: Raquel Daza). (d) Cuevas volcánicas por inflación, Hawái, Estados Unidos. Foto: Dave Bunnell. (e) Cráter de hoyo, Erta Ale, Ethiopia. Foto: M. Fulle. (f) Diaclasa volcánica (Crystal Ice Cave, Great Rift de Idaho, Estado Unidos) Foto: Dave Bunnell.

2.2 ESPELEOTEMAS DE CUEVAS VOLCÁNICAS

2.2.1 Primeros estudios

Las cavidades volcánicas proporcionan un entorno muy favorable para el desarrollo de diferentes procesos de formación de minerales. Los minerales encontrados en las cavidades volcánicas constituyen hasta el 40% de los tipos de depósitos químicos secundarios que se encuentran en todas las cuevas del mundo, y 35% de ellos son exclusivos del ambiente subterráneo volcánico (Forti, 2005).

Se pueden encontrar numerosos trabajos sobre la exploración, descripción y espeleogénesis de cuevas volcánicas, realizados por muchos espeleólogos de todo el mundo. En cambio, desde el punto de vista de formación de espeleotemas y su estudio detallado, son escasos los trabajos hechos hasta el momento. Esto es debido a que las cavidades volcánicas se han considerado de poco interés respecto a la formación de minerales secundarios, ya que generalmente en este tipo de cuevas no suelen observarse grandes cantidades de formaciones minerales, a parte de las estalactitas y estalagmitas de lava ya conocidas, y que no pueden considerarse formaciones secundarias como tal (Hill & Forti, 1997).

El primer trabajo realizado en una cueva volcánica fue en el siglo XVIII, 100 años después se realizó el primero sobre espeleotemas en una cueva de caliza (Shaw 1997). El primero que describió espeleotemas en una cueva volcánica fue Lazzaro Spallanzani en su libro "Viaggio Alle Due Sicilie" (1792-1797), en la cueva de "Alum" en la Isla de Vulcano (Sicilia). Seguidamente se imprimieron algunos trabajos más hasta mitad del siglo XX (ver referencias en Forti, 2001).

2.2.2 Estado actual del conocimiento

En los últimos 20 años se han realizado estudios detallados y específicos sobre mineralogía y petrología en diferentes cuevas volcánicas de todo el mundo, que nunca antes se habían hecho (e.g. Hill & Forti, 1997; Webb, 1997; Forti 2003, 2005; Forti et al. 1994, 1996; Daza & Bustillo, 2014a y b; Daza et al. 2014; Miller et al. 2014).

En la actualidad, las mineralizaciones encontradas en el ambiente volcánico se consideran cada vez más interesantes respecto al resto de cavidades naturales. Cabe destacar, que sólo se conoce una pequeña parte de los minerales formados en cuevas volcánicas, ya que las cavidades que se han estudiado hasta el momento, son menos del 5% de las que se conocen actualmente en el mundo (Forti, 2005). Este mismo autor, ha descrito seis mecanismos minerogénéticos activos en las cuevas volcánicas (Fig. 2.2):

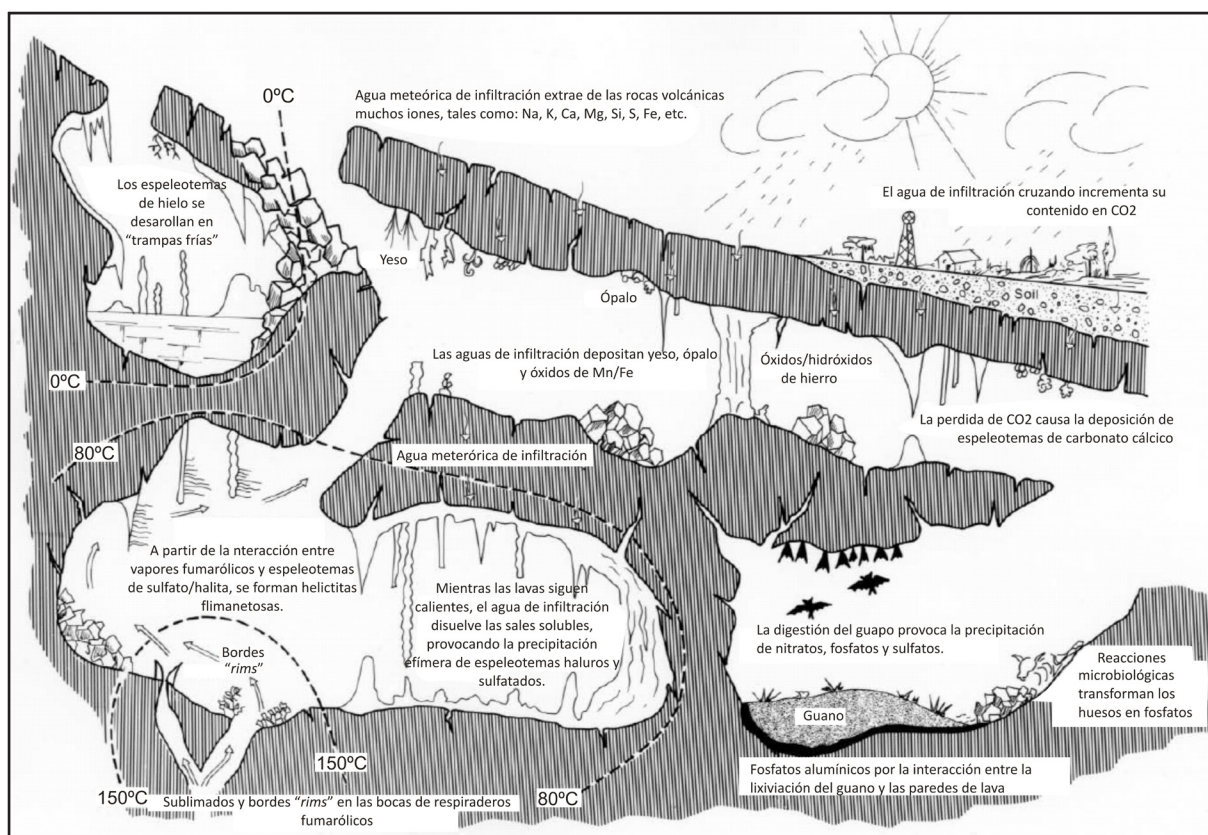


Fig. 2.2: Esquema recopilatorio de los procesos minerogénéticos de formación de espeleotemas en cuevas volcánicas (Forti, 2005).

1) Desgasificación a alta y baja temperatura: Este mecanismo empieza desde el momento en que las paredes de lava se endurecen y la temperatura sigue siendo muy alta ($>100^{\circ}\text{C}$) y los líquidos se filtran hacia fuera de la pared y/o a través de fracturas. El enfriamiento de los gases fumarólicos favorece su expansión en la atmósfera y permite la deposición por sublimación de varios minerales: azufre (siendo el más común), algunos óxidos, hidróxidos y sulfatos. Los espeleotemas producidos son raramente observados, después del cese de la actividad fumarólica y la sublimación, que sólo dura unos meses. Los depósitos son efímeros y muy frágiles (metaestables), ya que se destruyen muy fácil y rápidamente, debido a sus delicadas estructuras formadas por el proceso de sublimación.

2) Solubilización y evaporación: Ocurre cuando el agua meteórica se filtra entre las grietas y la porosidad de una roca volcánica que se encuentra a $<100^{\circ}\text{C}$. Esta agua comienza a disolver los materiales más solubles y en el momento en que entra en contacto con la atmósfera caliente de la cueva, se evapora rápidamente, permitiendo una abundante precipitación de espeleotemas compuestos principalmente de sulfuros y cloruros. Es el mejor momento para que se produzcan muchos tipos de espeleotemas diferentes, no sólo en el techo, sino también en las paredes y suelos de la cueva, compuestos de sulfatos y/o haluros de sodio, potasio y magnesio altamente solubles. Estos se disuelven y desaparecen en el momento en que baja la temperatura y se reestablece el ciclo hidrogeológico.

3) Alteración meteórica: Este mecanismo consiste en una alteración directa, por filtración de agua meteórica, de los minerales que componen la roca volcánica, como oxidación de minerales de sulfuro, meteorización de minerales de silicato, o la simple disolución de vidrio de sílice disperso dentro de la lava. Estos procesos aportan diferentes iones y/o sustancias en disolución, tales como, sílice, hierro, aluminio, calcio, magnesio, etc., los cuales se depositan en la cueva a temperatura ambiente. Ópalo, óxi/hidróxidos hidratados de hierro y/o aluminio y/o silicatos, yeso y otros sulfatos son las fases más frecuentes (Marino, 1994).

4) Procesos del karst: La difusión del CO_2 en la atmósfera de una cueva, origina una saturación de carbonato cálcico y la precipitación del mismo en forma de espeleotemas, siendo el mecanismo principal en cuevas calizas. Aunque en cuevas volcánicas tiene el mismo comportamiento, hay que tener en cuenta que la cantidad de CaCO_3 es muy escasa, debida o dos razones. En primer lugar, porque la roca volcánica debería tener una capa de suelo relativamente gruesa, para poder tener alta concentración de CO_2 en el agua de infiltración meteórica, en la que las reacciones microbiológicas elevaran significativamente la presión parcial de este gas. Conseguir este grosor de suelo encima de la roca volcánica requiere miles de años, y el proceso kárstico necesita esperar esta cantidad de tiempo antes de que sea activo. Y la segunda condición que no permite la precipitación abundante en cuevas volcánicas es la escasez de material rico en Ca y o magnesio, aunque esté presente en minerales volcánicos como la plagioclasa o el olivino. Por lo tanto, el proceso puede tardar cientos de años en alcanzar las cantidades necesaria para la sobresaturación y la consecuente precipitación.

5) Actividad biogenética: Este proceso es muy activo dentro de las cuevas volcánicas, con procesos que a veces son únicos en este entorno y que se relacionan con la composición de silicato de las paredes de la cueva. La presencia de un alto contenido de sílice en las paredes y/o sedimentos de cuevas volcánicas puede permitir el desarrollo de organismos peculiares, que a su vez, puede dar lugar a mineralizaciones biogénicas. Diferentes fases minerales son producidas por microorganismos, y serán comentadas específicamente en esta monografía (ver secciones sobre biomineralizaciones en el capítulo 2.3).

6) Cambio de fase: Este mecanismo consiste en el paso del estado líquido (agua) a sólido (hielo) en el proceso de enfriamiento que ocurre a $< 0^\circ\text{C}$, produciendo espeleotemas de hielo.

Según Forti (2005), los dos primeros mecanismos son los más comunes en cuevas volcánicas, debido a que se activan procesos de formación de minerales que son prácticamente controlados por la temperatura atmosférica de la cueva desde el momento en que se empiezan a enfriar las paredes de la cueva. A medida que las paredes se van enfriando, los procesos activos van cambiando y, por lo tanto las características y la composición química de los espeleotemas es diferente. Esto dará como resultado morfologías muy diferentes en los espeleotemas resultantes.

Forti (2005) destaca las 10 cuevas volcánicas más importantes del mundo (Tabla.1), que contienen espeleotemas significativos (Hill & Forti, 1997), teniendo en cuenta que, la importancia de una cueva no puede limitarse a la cantidad de minerales secundarios formados y encontrados en ella, sino que deben considerarse muchos otros factores, tales como: la dimensión, rareza mineralógica y belleza de sus espeleotemas, y sin ser menos importantes: la peculiaridad de los mecanismos genéticos en la formación de los minerales, y el origen diferente de cada una de las cuevas volcánicas.

Nombre de la cueva	Localización	Características a destacar	Referencia bibliográfica
Algar do Carvão	Isla Terceira (Portugal)	Espeleotemas de ópalo más grandes del mundo	Hill & Forti, 1997
Alum	Isla vulcano (Italia)	Mayor número de minerales secundarios encontrados en una cueva volcánica	Forti et al. 1996
Cutrona	Mt.Etna (Italia)	Mejor sitio donde ver anemolitas, “rims” y ballons (globos) relacionados con baja temperatura	Forti et al. 1994
Dangcheomul	Isla Jeju (Korea)	Mejor sitio para ver espeleotemas de calcita en una cueva volcánica	Woo et al. 2000
Grillid	Surtsey (Islandia)	Única cueva con 5 minerales nuevos	Jakobsson et al. 1992
Hibashi	Arabia Saudí	Mucha variedad de compuestos, minerales de guano quemados	Jakobsson et al. 1992
Kitum	Mt.Elgon (Kenya)	Silicatos relacionados con lixiviación de aguas meteóricas	Forti et al. 2003
Skipton	Mt. Widderin (Australia)	Lugar con fosfatos nuevos	Webb 1997
Togawa-Sakaidani-do	Kyushu (Japón)	Mejor sitio donde ver coraloideos formados por diatomeas	Kashima et al. 1987

Tabla.1: Tabla de cuevas volcánicas destacadas por su desarrollo mineralógico secundario, según Forti, 2005.

Los estudios en espeleotemas de las Islas Azores son muy escasos, únicamente se destacan en la bibliografía la descripción de espeleotemas gigantescos de ópalo dentro de la cueva Algar do Carvão, en la Isla Terceira (Hill & Forti, 1997; Forti, 1992,2005), el control hidrogeológico sobre su formación (Carvalho et al. 2004), y espeleotemas de tipo vermiculaciones gelatinosas también formadas por ópalo en los tubos lávicos de la Isla de Pico (Hill & Forti 1997; Forti, 2005).

Esta Tesis Doctoral se centra en el estudio de espeleotemas, formados en su totalidad por fases minerales no cristalinas, siendo las más importantes: la sílice (ópalo-A), los óxi/hidróxidos de hierro, la alófana y los óxidos de manganeso. Además, se reconoce y estudia los posibles mecanismos minerogénéticos particulares de cada una de las especies minerales, siendo los más comunes: la alteración meteórica con precipitación a temperaturas ambientales y la actividad biogénica.

2.3 MINERALES NO CRISTALINOS

2.3.1 Introducción

Los minerales no cristalinos son poco frecuentes y se encuentran en pequeñas cantidades en el ambiente subterráneo en comparación con los cristalinos. Durante el desarrollo de la presente Tesis se han determinado por diferentes técnicas varias fases no cristalinas como ópalo-A, alofana, oxi/hidróxidos de hierro y óxidos de manganeso, siendo estos los principales minerales que forman los espeleotemas objeto de estudio en este trabajo.

2.3.1.1 Composición y estructura del ópalo.

Jones & Segnit (1971) propusieron una clasificación del ópalo en función de los espectros de difracción de rayos-X, en tres clases principales: ópalo-A, ópalo C y ópalo-CT. El ópalo-A ($\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$) es una fase mataesble y la más amorfa del grupo de minerales opalinos. Se caracteriza por tener una concentración de agua en su estructura molecular, donde “n” es un valor entre 0.5-2. Está formado por microesferas de 0.03-0.05 μm de diámetro, que pueden estar organizadas en lepiesferas de 15-25 μm (Smith, 1998). El contenido de agua varía entre 4% y 9%, llegando en ocasiones hasta un 20-30% en peso.

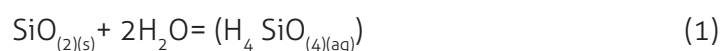
El ópalo-C, y el ópalo-CT están constituidos por cristobalita y tridimita de baja temperatura, pero no se han encontrado en las cuevas estudiadas.

En el ópalo-A los grupos SiO_2 y las moléculas de agua están dispuestos de manera aleatoria en el espacio. Puede ser de origen biogénico, cuando constituye el componente esquelético de organismos biosilíceos como frústulas de diatomeas y espículas de esponjas. También puede ser un producto de precipitación inorgánica. En difracción de rayos-X muestra una banda centrada entre los 19 y 25° 2 θ y una segunda banda ancha a 40-50° 2 θ , cuando refleja cierta definición alrededor de 22° 2 θ , indica un cierto grado de ordenamiento.

La precipitación del ópalo, que se puede considerar como sílice amorfa, está regida por varios factores, que comentamos a continuación:

2.3.1.2 Solubilidad de la sílice

La solubilidad de la sílice en agua se expresa con la siguiente ecuación:



Esta ecuación expresa la formación del ácido silícico a partir de la sílice y el agua. Para esta reacción se puede establecer que:

$$K = a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} / a_{\text{SiO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

La K es la constante de equilibrio y la a la actividad de las distintas fases. Se acepta que las actividades de las sustancias sólidas y del agua son igual a 1, por lo tanto, la reacción queda simplificada en:

$$K = a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \quad (3)$$

La ecuación (1) expresa el problema de forma simplificada, tal como exponen Dave & Rimstidt (1994), aunque para explicar el comportamiento de la sílice la aproximación es válida.

En sistemas de equilibrio, K es igual a la constante del producto de solubilidad Ksp. Y si se considera que la actividad de una sustancia es igual a su concentración, la expresión nos queda de la siguiente manera:

$$K_{sp} \approx a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \approx [\text{H}_4\text{SiO}_4] \quad (4)$$

En sistemas donde la K no se encuentra en equilibrio, K es igual al producto de la actividad iónica (PAI). Así se puede definir la tasa de sobresaturación (Ω) en sistemas de desequilibrio con la siguiente ecuación:

$$\Omega = \text{PAI} / (K_{sp} = a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}) \quad (5)$$

La ecuación 5 demuestra que la $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ es lo que controla la sobresaturación (Williams et al. 1985). Si el valor $\Omega = 1$ indica que el sistema está en equilibrio, si $\Omega < 1$ la sílice se disuelve y si $\Omega > 1$ la sílice precipita.

2.3.1.3 Efecto del pH

El pH es un factor condicionante en la solubilidad de las distintas fases de la sílice. La sílice es poco soluble a pH <8, sin embargo a pH >8 la solubilidad aumenta rápidamente (Fig. 2.3). Esto significa que los pH <9 favorecen la precipitación de sílice aunque haya poca cantidad en el medio acuoso. En cambio, en medios donde el pH sea >8 la sílice tenderá a disolverse.

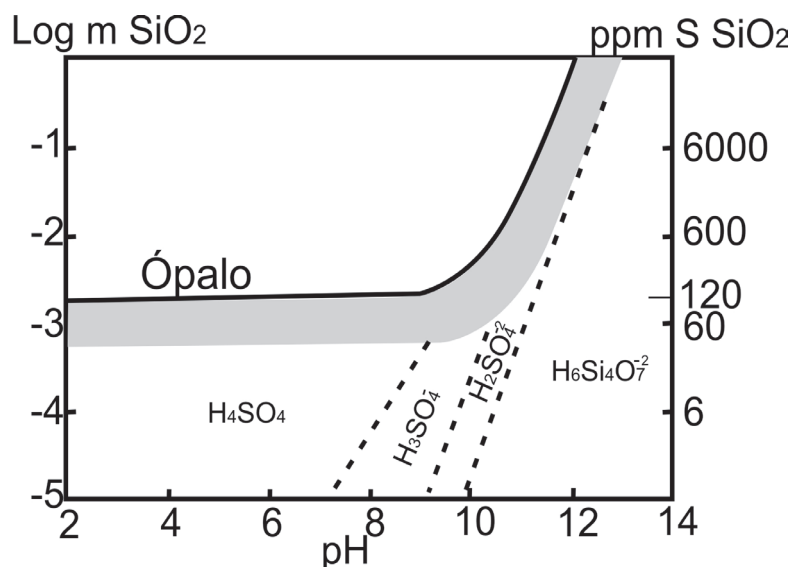


Fig. 2.3: Curva de solubilidad del ópalo. La zona sombreada refleja las condiciones en las que las moléculas polimerizadas son una proporción importante en la solución. Modificado de Dove & Rimstidt (1994). Las líneas de discontinuidad marcan los campos en los que las distintas especies están presentes en la solución (nótese que en cada caso los autores dan valores diferentes y consideran especies distintas). La correspondencia entre los valores Log m y los de ppm de SiO_2 está tomada de Williams & Crerar (1985).

2.3.1.4 Polimerización y condensación

El pH, la fuerza iónica y la concentración de sílice controlan la polimerización de los monómeros de sílice y la formación de nano partículas; mientras que el pH controla en gran parte la estabilidad de las nanopartículas (Conrad et al. 2007).

En una solución sobresaturada en el medio natural (donde ya existen partículas polimerizadas) se pueden dar tres mecanismos de polimerización inorgánica de la sílice (Williams & Crerar, 1985): i) Floculación de partículas de tamaño coloide por la presencia de cationes que presentan carga superficial; ii) Polimerización catalizada por la presencia de iones hidroxilo, ya sea asociándose al silicio ($SiOH$) o a otro metal (MOH , donde M suele ser Mg, Al, Fe, Mn o Zn); iii) la depolimerización de polímeros menores es una fuente de monómeros que se puede volver a polimerizar a partículas silíceas mayores.

En las cuevas de la Isla Terceira encontramos un ambiente de neutro a levemente básico. En estos ambientes las partículas de sílice están fuertemente ionizadas y la polimerización es rápida. En un primer momento se forman partículas muy pequeñas. A continuación las partículas crecen en tamaño y disminuyen en número según el proceso de *Ostwald ripening* (Iler, 1979; Williams & Crerar, 1985) y de esta manera se generan partículas de gran tamaño. Este proceso en el que las partículas grandes crecen a costa de las pequeñas está controlado por los procesos de disolución-reprecipitación a escala coloidal.

2.3.1.5 Biomineralización de la sílice

La precipitación de la sílice se da en muchos sistemas geotermales actuales. Alrededor de los geiseros o fuentes termales la descarga de soluciones sobresaturadas da lugar a finísimas láminas de sílice.

Por lo general, estos depósitos muestran una asociación entre microorganismos y granos microesferoidales de sílice amorfa alrededor de las vainas o paredes celulares de los microorganismos (Konhauser, 2007) y han servido para el estudio detallado de los procesos de biomineralización por microorganismos.

El proceso de silicificación de bacterias probablemente empieza con un adherido de oligómeros de sílice o coloides de sílice, que posteriormente crecen encima de la superficie celular normalmente adquiriendo un diámetro de decenas o centenares de nanómetros. Si la silicificación continúa, las partículas se siguen uniendo hasta no distinguirse entre ellas, y se cementan colonias enteras en una matriz silíceas de varios micrómetros de espesor (Konhauser, 2007).

Antiguamente se sugirió que el rol de los microorganismos en la precipitación de la sílice era un proceso pasivo en gran parte (e.g. Walter et al. 1972). Los sistemas hidrotermales, en equilibrio con el cuarzo, normalmente tienen concentraciones más altas de sílice disuelta que la solubilidad de la sílice amorfa a 100 °C (aproximadamente 380 mg·L⁻¹). Por lo tanto, cuando los fluidos calientes salen a la superficie, sufren desgasificación por descompresión, rápido enfriamiento a temperatura ambiente, evaporación inmediata y cambios de pH, que provoca que el fluido se sobresature en sílice y precipite sílice amorfa (Fournier, 1985).

Generalmente, los microorganismos están presentes en estas soluciones polimerizadas, e inevitablemente se silicifican, igual que cualquier otro sólido sumergido en la solución, como por ejemplo, polen, fragmentos de madera, hojas, etc.

Hay patrones específicos para cada silicificación, debido a que los microorganismos se silicifican de diferentes formas, teniendo en cuenta que los mecanismos reales de silicificación se producen en los microorganismos que proporcionan ligandos superficiales que absorben sílice de la solución y, en consecuencia, reducen las barreras de energía de activación para la nucleación heterogénea. Esto significa que, la carga de las superficies celulares puede tener un control fundamental en los primeros procesos de silicificación.

En la actualidad se reconocen tres mecanismos diferentes por los cuales los microorganismos se silicifican (Fig. 2.4; Konhauser, 2007):

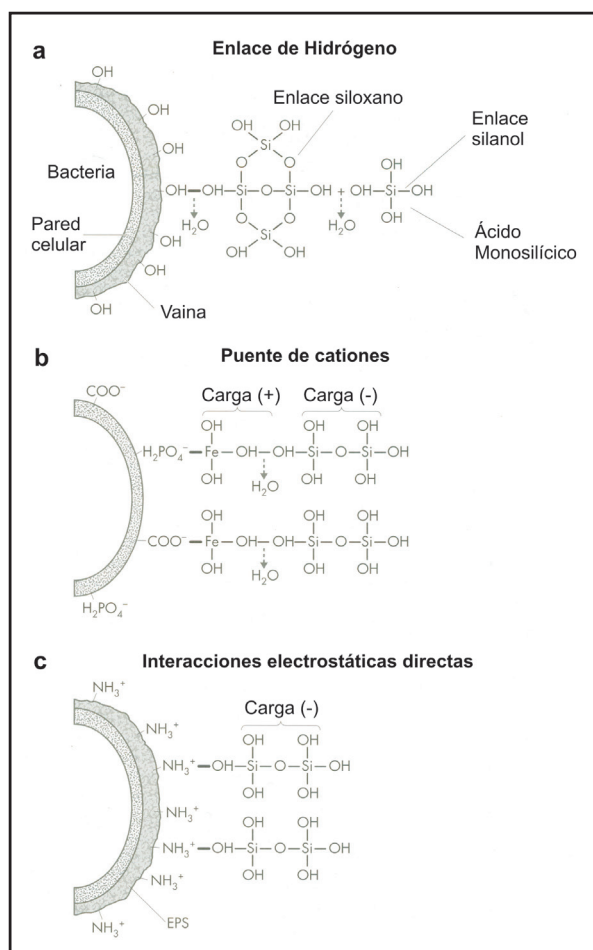


Fig. 2.4: Tres mecanismos por los cuales los microorganismos se silicifican: (a) Enlaces de hidrógeno entre sílice disuelta y grupos hidroxilo asociados con algunas vainas, (b) Puente de cationes entre sílice y paredes celulares cargadas negativamente, y (c) Interacciones electrostáticas directas entre sílice y grupos amino cargados positivamente en algunos biofilms.

i. Enlaces de hidrógeno: Muchas bacterias, tales como *Calothrix* sp., tienen vainas formadas por polisacáridos que tienen carga neutra. Esto puede conducir a la unión de hidrógenos entre los grupos hidroxilo (OH-OH) asociados a los azúcares y los iones hidroxilo (OH⁻) de la sílice (Phoenix et al. 2002). Aunque la baja reactividad de las vainas, da células hidrófobas que facilitan su adhesión a sustratos sumergidos sólidos, esta misma propiedad hace menos inhibidora la interacción con la fracción polimérica de sílice en solución.

ii. Puente de cationes: para los microorganismos donde la pared celular es la capa más externa, tal como el *Bacillus subtilis*, la silicificación está limitada por la repulsión de carga electrostática entre el ligando aniónico y las especies silíceas cargadas negativamente. Se necesitan algunos puentes entre aniones con el fin de proceder a la silicificación, por lo cual, metales absorbidos por la célula actuarían como superficies cargadas positivamente para la deposición de sílice (Phoenix et al. 2003).

iii. Interacciones electrostáticas directas:

Algunas bacterias, tales como *Sulfurihydrogenibium mazorense*, producen biofilms ricos en proteínas que contienen en abundancia grupos amino catiónicos que absorben sílice polimérica (Lalonde et al. 2005).

Según Phoenix et al. (2000), la silicificación no puede ser perjudicial para los microorganismos. Por ejemplo, las cianobacterias *Calothrix* crecen en soluciones sobresaturadas en sílice durante semanas, y muchos de los filamentos desarrollan cortezas minerales de hasta 5 µm de espesor. Las células siguen siendo fluorescentes, continúan generando oxígeno y las colonias mineralizadas muestran tasas de fotosíntesis comparables con las colonias no mineralizadas. Curiosamente, la silicificación de las células cianobacterias viables solo ocurre en la superficie externa de la vaina, mientras que las células lisadas (con la membrana rota) tienen la sílice formándose en el citoplasma. Esto último indica claramente que la vaina es necesaria para permitir que las cianobacterias fotosintéticas sobrevivan a la mineralización. Por lo tanto, la

vaina actúa como un lugar de nucleación mineral alternativa y evita la mineralización de la pared celular y/o citoplasma, proporcionando así un filtro físico que restringe sílice coloidal únicamente a la superficie exterior de esta.

2.3.2 Composición y estructura de la alofana, imogolita y haloisita.

La alofana es un silicato de aluminio hidratado amorfo ($\text{Al}_2\text{O}_5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) con una composición de Al_2O_3 : 45,29 %, SiO_2 : 34,70 % y de 20,01 % en H_2O y con un tamaño de arcilla. Su composición puede variar dependiendo de la abundancia en Al o Si, encontrándose en la naturaleza dos tipos de alofana: alofanas ricas en Al o ricas en Si. Según Parfitt (2009), cuando las relaciones (Al/Si) son cercanas a 1 corresponden a alofana rica en Si, en cambio, cuando estas relaciones son cercanas a 2 se considera una alofana rica en Al. Se suele encontrar asociada a hidróxidos de hierro y minerales de la arcilla, y se produce frecuentemente en etapas tempranas de la meteorización del vidrio volcánico, a partir de soluciones de Si y Al y en condiciones de $\text{pH} > 4,7$ (Wada, 1987). Aunque en la mayor parte de la literatura se describe a la alofana como un mineral amorfo, este mineral presenta una estructura algo ordenada formada por esferas con diámetros externos variables de 3,5 a 5 nm y un espesor de 0,7 a 1 nm (Wada, 1987; Lizcano et al. 2006). Estas esferas se agrupan en agregados (domains; diámetro: 0,01 - 1 μm), los cuales se unen para formar agregados de mayor tamaño (clusters; diámetro: 1 - 100 μm).

La alofana está comúnmente asociada a las primeras fases de alteración de suelo de cenizas volcánicas, donde la humedad es suficiente para que tenga lugar la lixiviación de la sílice (Wada, 1989; Parfitt, 2009), concretamente con los suelos llamados andisoles (Jongmans et al. 1995; Dahlgren et al. 2004). Según estos últimos autores, la alofana se relaciona a unas condiciones de pH de 5-7, donde se promueve la formación de polímeros de aluminio frente al del humus aluminico, y estos polímeros de aluminio al reaccionar con la sílice del suelo forman alofana. Se origina por dos mecanismos: a) co-precipitación de geles amorfos y, b) formación directa a partir de vidrios volcánicos y feldespatos desordenados (Gonzalez, 1972).

También se encuentra en algunos manantiales de aguas calientes con baja concentración en sólidos disueltos e infrasaturadas con respecto a la sílice amorfa, pero sobresaturadas en varios minerales alumino-silicatados (de los cuales la alofana puede ser considerado el precursor) y en CO_2 . Las aguas de la surgencia, ricas en sílice y con aluminio (*Silica Springs*), dan lugar a la precipitación de alofana, influenciada fuertemente por el aumento del pH (5.45-5.90) y, la pérdida del exceso de CO_2 especialmente en las partes turbulentas de la corriente (Wells et al. 1977).

Por lo general, la presencia de alofana está asociada a la aparición de imogolita y en un

estado más avanzado de alteración del vidrio volcánico a la haloisita, siendo también minerales secundarios de la alteración de cenizas volcánicas (Lizcano et al. 2006).

La imogolita es un silicato de aluminio (mineral de la arcilla) igual que la alofana, con fórmula química $\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$, consiste en hilos muy finos y curvos que conectan las partículas de alofana. Los hilos presentan un diámetro exterior variando entre 10 y 30 nm y longitud de varias micras (Wada, 1987), se conocen como nanotubos (Parfitt, 2009). Presenta propiedades químicas similares a la alofana, pero a diferencia es que la imogolita se forma únicamente a partir de soluciones con relaciones $\text{Al/Si} \approx 0,5-1,0$ y $\text{pH} \approx 5$ (Lizcano et al. 2006).

La haloisita es un aluminosilicato (mineral de arcilla) que presenta una estructura similar a la caolinita, y su fórmula empírica es $\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$. Las proporciones de sus componentes principales son: aluminio (20,90%), silicio (21,76%) e hidrógeno (1,56%). Está formada por una capa octaedral y una capa tetraedral separadas por una capa de moléculas de H_2O cuando está completamente hidratada (Dixon & Weed, 1989). Puede presentarse completa o parcialmente hidratada o deshidratada (metahaloisita) (Wada, 1987; Bailey, 1990). Puede precipitar a partir de alofana rica en Si después de un período de meteorización de miles de años (Parfitt, 1990), bajo unas condiciones de precipitación inferiores a 1500 mm/año (Dahlgren & Walker, 1993) y con pH de 5,7 a 7,1 (Wada, 1990). Por lo general, la haloisita producida a partir de material volcánico presenta una morfología tubular o esferoidal con diámetro variando entre 0,04 μm y 1 μm (Wada, 1987) y entre 0,1 μm y 1 μm (Singh & Mackinnon, 1996), respectivamente.

2.3.2.1 Biomineralización de alofana, imogolita y haloisita

Pocos estudios han hecho hincapié en el rol de las bacterias en la formación de alofana. Según Urrutia & Beveridge (1995) y Kawano & Tomita (2002) los minerales pobremente ordenados compuestos por Al-Si o Al-Si-Fe son producidos en las superficies bacterianas como consecuencia de la interacción de esta con los cationes disueltos de Al, Si y Fe. Los polímeros orgánicos de las células bacterianas actúan como absorbentes y hacen de plantilla para la precipitación y crecimiento de los minerales formados por Al-Si o Al-Si-Fe pobremente ordenados. De acuerdo con Kawano & Tomita (2002), los minerales silicatados desarrollados en las superficies bacterianas, en condiciones neutras, fueron probablemente formados a través de la unión de aniones de Si con iones metálicos unidos a la superficie celular, compensando así su carga negativa. Estos autores sugieren que la alofana, considerada un producto de meteorización no asociado a bacterias, puede ser originalmente producida por bacterias, debido a que la descomposición de las células después de su muerte dispersaría los minerales microbiogénicos precipitados en sus superficies celulares, implicando una mezcla de la alofana formada microbiogénicamente con la alofana producto de la meteorización abiogénica presente en el entorno.

Tanto la imogolita como la haloisita son difíciles de identificar en muestras con presencia de actividad bacteriana, debido a que su morfología en nanotubos es muy fácilmente confundible con los filamentos bacterianos. La formación de haloisita a través de mediación bacteriana ha sido poco discutida en la literatura, pero el mecanismo de formación, puede ser muy parecido al de la alofana. El término bio-haloisita fue sugerido por Tazaki (2005), a partir de unos ensayos de laboratorio de incubaciones de minerales nativos y microorganismos residentes. Aunque la identidad de las bacterias responsables de la formación de bio-haloisita es desconocida, Tazaki (2005) indica que la haloisita es un mineral que se forma en las paredes celulares de las bacterias reductoras de sulfatos. Minyard et al. (2011) observaron la presencia de nanotubos cortos en la superficie celular en una muestra de un saprolito y sugirieron que las superficies celulares pueden ser los sitios preferidos para la nucleación de la haloisita.

2.3.3 Composición y estructura de los oxi/hidróxidos de hierro y hisingerita.

La fase mineral más frecuente de óxi/hidróxidos de hierro amorfo, es la ferrihidrita ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Normalmente se clasifica de acuerdo con el número de picos que da el material analizado en difracción de rayos X: "ferrihidrita de 2 picos" para el material que exhibe poca cristalinidad, y "ferrihidrita 6 picos" para el material mejor cristalizado (Jambor & Dutrizac, 1998).

El carácter amorfo de la ferrihidrita, y la proporción de agua que puede incluir, no ayuda

a poder determinar bien su composición química. Es un mineral excesivamente hidratado y toda su agua se puede sustituir por especies absorbidas en cantidades que no logran ser acomodadas en su estructura cristalina. Se ha establecido que el hierro en la ferrihidrita está coordinado octaédricamente, pero también se ha propuesto que la coordinación octaédrica representa sólo la estructura del “núcleo” de esta, y que en gran parte de su superficie hay hierro en posición/coordinación tetraédrica. Estas posiciones son altamente susceptibles a la absorción de otros elementos químicos, y si estas posiciones tetraédricas se reparten por toda la superficie de la ferrihidrita, pueden explicar la alta capacidad de adsorción que tiene este mineral. La adsorción de diversos iones generalmente retarda la transformación de ferrihidrita a goetita o hematites (Jambor & Dutrizac, 1998).

La hisingerita es un silicato de hierro (III) hidratado pobremente cristalino ($\text{Fe}^{3+} \cdot 2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Es un mineral secundario brillante, de color negro o marrón oscuro, que se forma por meteorización o alteración hidrotermal de otros minerales de silicato y sulfuro de hierro. La hisingerita fue propuesta por Dahlgren et al. (2004) como un primer producto de alteración en los depósitos volcánicos ricos en hierro.

2.3.3.1 Biomineralización de óxi/hidróxidos de hierro y la hisingerita

Los óxi/hidróxidos de hierro se han encontrado en superficies bacterianas (Fortin et al. 1998). Phoenix et al. (2003) sugiere que en soluciones con concentraciones de hierro ≤ 50 ppm, las células bacterianas inmovilizan más cantidad de Fe que los sistemas libres de estas. Sin embargo, cuando la concentración de hierro aumenta, la precipitación inorgánica empieza a dominar. James & Ferris (2004) observaron que la precipitación de óxido de hierro bacteriogénico se comporta como un potente sustrato férrico para la precipitación de hierro en agua, con un 75% del total de hierro precipitado a partir de las bacterias. Solo el 30% del hierro total precipitado está sometido a un control puramente químico. También sugieren que la composición macromolecular de la superficie de las células evolucionó como una estrategia ecofísica para obtener el máximo de energía de la oxidación del Fe^{2+} a través de una precipitación de Fe^{3+} .

Las bacterias oxidantes de hierro participan activamente en el ciclo red-ox de hierro y/o en la precipitación de óxidos de hierro en condiciones oxidantes y anóxicas (Kasama & Murakami, 2001; Baker & Banfield, 2003; Rentz et al. 2007; Takashima et al. 2008; Baskar et al. 2009; Blöthe & Roden, 2009). La precipitación de óxidos de hierro sucede como resultado de las reacciones entre paredes celulares microbianas y el material extracelular, actuando las paredes como superficies de nucleación (Fortin & Langley, 2005). Dado que la tasa de oxidación y precipitación de Fe (II) acuoso es baja a pH ácidos (Nordstrom & Southam, 1997) se reconoce ampliamente que los microorganismos son mediadores importantes de la oxidación de Fe (II) en entornos naturales de bajo pH (Baker & Banfield, 2003; Bruun et al. 2010). A pH

neutro, las bacterias oxidantes de hierro, precipitan minerales de hierro cuatro veces más rápido que la precipitación inorgánica (Kasama & Murakami, 2001; Takashima et al. 2008). Las comunidades responsables de estos procesos oxidantes no han sido aún establecidos, pero se han observado especies como la *Gallionella ferruginea* y el *Leptothrix ochracea* que siempre están asociadas a estos procesos (Kennedy et al. 2003; Emerson & Weiss, 2004; James & Ferris, 2004; Katsoyiannis & Zouboulis, 2004; Blöthe & Roden, 2009).

Los estudios en el laboratorio atribuyen el 50-80% de la precipitación de hierro al metabolismo de los microorganismos, en presencia de *Gallionella* sp, *Leptotrix* sp y bacterias unicelulares, en disoluciones con concentraciones de 3–6 ppm de hierro y a pH of 6.9–7.2 (Emerson & Revsbech, 1994). De hecho, Hallbeck & Pedersen (1991) dice que *G. ferruginea* se basa en la oxidación de Fe (II) como un donador de electrones para el crecimiento autotrófico. Sin embargo, la oxidación del *Leptotrix* no ha sido aún relacionada con la producción de energía o la utilidad metabólica (Kennedy et al. 2003).

La hisingerita también se ha encontrado relacionada con actividad microbiana. Según Fortin, Ferris & Scott (1998) se han identificado silicatos de hierro en combinación con óxidos de hierro en superficies bacterianas. Estos autores, sugieren que la formación de silicato de hierro implica un mecanismo complejo de unión en la que Fe forma puentes entre los sitios reactivos de las paredes celulares y los aniones de silicato, iniciando así la nucleación de silicato.

2.3.4 Composición y estructura de los óxi/hidróxidos de manganeso

Los óxidos de manganeso, incluyen al Mn en diversos estados de oxidación (II, III, y IV) (Fig. 2.5).

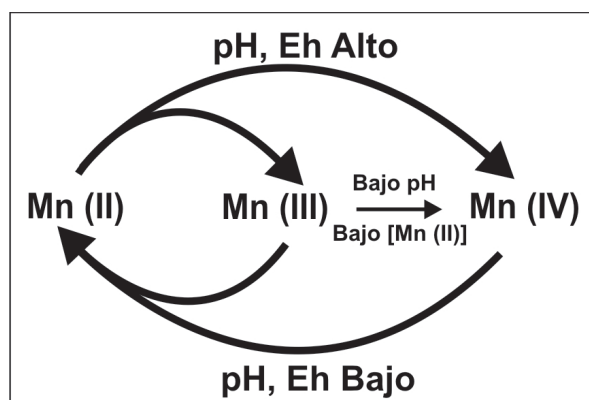


Fig. 2.5: Ciclo natural de estados de oxidación del Mn. El Mn (II) es termodinámicamente estable en ausencia de O_2 y a pH bajo, mientras con presencia de O_2 y de pH alto se encuentran el Mn (III) y (IV).

Los óxi/hidróxidos de Mn (IV, III) aparecen en los mismos ambientes óxicos-anóxicos donde se forman hidróxidos férricos, debido a que el Mn (II) no está sujeto a una oxidación rápida como el Fe (II). Pueden encontrarse acumulados en grandes concentraciones en las aguas óxicas y en el agua contenida en la porosidad de suelos y sedimentos (Tebo et al. 2004).

En general, el Mn(II) es termodinámicamente estable en ausencia de oxígeno y a pH bajo, mientras que Mn (III) y Mn (IV) son más estables en presencia de oxígeno y a pH alto (Fig. 2.5).

El Mn (II) se produce como un catión (Mn^{2+}) en solución y como un constituyente menor en los minerales de óxidos (Mn (III, IV)). El catión de Mn^{2+} puede encontrarse en aguas naturales con concentraciones milimolares, incluso en presencia de oxígeno (Tebo, et al. 2004). La unidad básica de la mayoría de los minerales de óxido de Mn es el octaedro MnO_6 , que generalmente está dispuesto en estructuras en capas o en cadena/túnel. Las estructuras en túneles tienen cadenas individuales, dobles o triples que comparten el borde con los octaedros, donde las esquinas de las cadenas forman túneles de sección cuadrada o rectangular (Figura 2.6).

La oxidación inorgánica del Mn (II) al Mn (IV) ocurre en dos etapas, en el que los óxidos que llevan la fase sólida Mn (III) se forma inicialmente y posteriormente con reacciones lentas se forman los óxidos de Mn (IV) (Murray et al. 1985).

La segunda fase, según Ehrlich (1996) es limitante, ya que solo a $\text{pH} > 8$ y con concentraciones de $> 10^{-6}$, los minerales de Mn (II y III) son termodinámicamente estables (Tebo et al. 2004).

La hausmanita, identificada en este trabajo, es un óxido de manganeso complejo que contiene manganeso di- y tri-valente, ($\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$). Contiene como impurezas habituales el zinc, hierro, calcio, bario y magnesio. La hausmanita se presenta en cristales con formas bipiramidales agudas o pseudooctaédros o agregados granulares masivos. Se considera un mineral primario en vetas hidrotermales, aunque también puede aparecer por metamorfismo de rocas manganíferas. Su presencia en ambiente meteórico ha sido poco estudiada.

2.3.4.1 Biomineralización de los óxidos de manganeso

Óxidos de Mn es un término genérico que incluye óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos. Son fases minerales altamente reactivas que juegan un papel importante en los ciclos biogeoquímicos elementales. Son uno de los oxidantes naturales más fuertes en el medio ambiente, y como tal, participan en una amplia gama de reacciones redox con especies y compuestos químicos orgánicos e inorgánicos (Tebo, et al. 2004).

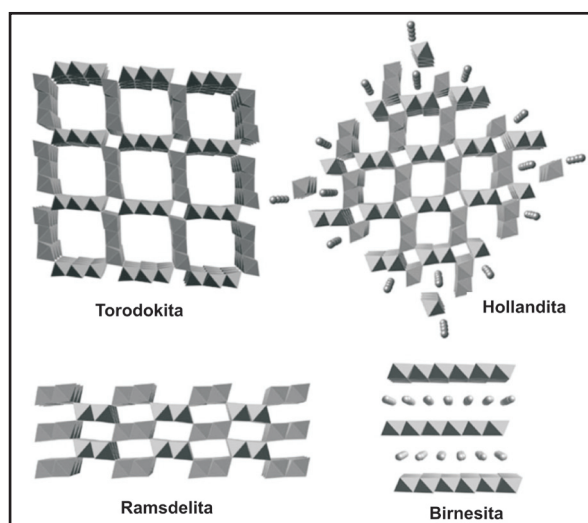


Fig. 2.6: Tipos de estructuras cristalinas de los óxidos de Mn. Ejemplos en cadena/túnel (torodokita, hollandita y ramsdelita) y en capa (Birnesita). Para hacer que las estructuras de túneles sean más evidentes, los cationes de bario no se muestran en los túneles centrales de la estructura de la hollandita y los cationes de equilibrio de carga (Ca, Na y K) no se muestran en la torodokita (Tebo et al 2004).

Muchos microorganismos, más concretamente las bacterias y hongos son conocidos por su capacidad catalizadora respecto a la oxidación del Mn (II) y la formación de minerales de óxidos de Mn (III, IV) (Tebo et al. 2004; Rossi et al. 2010).

La oxidación biológica de Mn (II) es generalmente rápida en relación a los procesos de oxidación abióticos (Tebo et al. 1997, Bargar et al. 2000), sugiriéndose así que la oxidación de Mn biológica es la que predomina en el ambiente. Se han realizado muchos estudios sobre la oxidación biológica y biomineralización de Mn (II), haciendo hincapié, en la posible existencia de Mn (III) intermedio, como la hausmanita (Tebo et al. 2004). Los óxidos de manganeso (IV) producidos por actividad microbiana (óxidos de Mn biogénicos o bioóxidos de Mn) hacen de mediadores en reacciones redox entre compuestos orgánicos e inorgánicos y retienen una amplia variedad de metales. La vía principal para la oxidación de Mn (II) es enzimática, y aunque las bacterias que oxidan el Mn (II) son filogenéticamente diferentes, requieren la encima oxidasa multicobre para oxidarlo. La oxidación de Mn (II) a Mn (IV) se produce a través de una enzima soluble o un complejo intermedio Mn (III). El bioóxido primario Mn (IV) formado es un filomanganato muy similar al de β -MnO₂ o birnesita. La incorporación de metales producida por los bioóxidos de Mn sucede normalmente cuando hay sitios vacantes en la capa octaédrica (Tebo et al. 2004).

Los óxidos de Mn incorporan elementos menores como Al, Si, Fe, Zn y Ce. Miyata et al. (2007) indican que los óxidos de Mn biogénicos producidos por bacterias tienen estructuralmente menos Mn (III), compensado por cationes de carga de equilibrio intercambiables. De todos los elementos menores incorporables, el Zn y el Ce son los más interesantes, debido a que su incorporación puede ser debida a un origen biogénico. En Toner et al. (2006) se expone que las bacterias oxidantes de Mn tienen un conjunto de enzimas que no sólo ayuda a extraer el Mn sino también otros elementos asociados como el Zn. Posteriormente Tanaka et al. (2010) sugieren que los microorganismos podrían facilitar la incorporación de Ce a través de reacciones específicas redox.

METODOLOGÍA

3

La metodología llevada a cabo en esta tesis engloba todas las técnicas analíticas utilizadas en las especialidades de mineralogía, Petrología y geoquímica. La gran variedad de depósitos y espeleotemas que tienen las cuevas volcánicas objeto de estudio, ha permitido obtener una visión general de los diferentes tipos rocas que constituyen las cuevas volcánicas y un estudio detallado de las fases minerales que forman los espeleotemas. Se ha desarrollado un amplio plan de trabajo. A partir de la bibliografía recopilada y estudiada se obtuvo una base teórica, seguido por el estudio minucioso de los procesos de formación de los espeleotemas en cada una de las cuevas escogidas y finalmente el desarrollo de ideas, discusiones y conclusiones de todo el tema de esta Tesis.

3.1 TRABAJO BIBLIOGRÁFICO

La revisión bibliográfica ha acompañado todo el proceso de elaboración del presente trabajo. Consistió en recolectar, estudiar y consultar la bibliografía apropiada para cada uno de los objetivos y temas científicos relacionados con el tema de investigación.

El contexto geológico general se conoció a través de referencias bibliográficas que enmarcaban el contexto vulcanotectónico de las Islas Azores y más concretamente en la Isla Terceira. Para conocer el origen, la formación y el tipo de cuevas volcánicas objetos de estudio (Branca Opala, Algar do Carvão y Galeria da Queimada, en la Isla Terceira) se ha consultado bibliografía concreta en revistas locales y regionales sobre estas cavidades volcánicas.

El estudio de los espeleotemas formados en las cuevas volcánicas consideradas, tanto de sílice como de fases silíceas mixtas (silicatos de Fe y Al), fue apoyado por gran cantidad de bibliografía acerca de espeleotemas silíceos en todo tipo de cuevas. Teniendo en cuenta que los espeleotemas silíceos no son abundantes en el ambiente subterráneo, la bibliografía fue ampliada abordando trabajos sobre sistemas hidrotermales donde se encuentra precipitación directa de sílice. Los depósitos hidrotermales son relativamente más abundantes en la

naturaleza y ayudaron a comprender mucho mejor el proceso de precipitación directa de sílice en la formación de los espeleotemas estudiados.

3.2 TRABAJO DE CAMPO

El trabajo de campo se organizó en varias campañas de campo en la Isla Terceira, con el objetivo de localizar y explorar 3 cuevas volcánicas: Branca Opala, Algar do Carvão y Galeria da Queimada. La planificación es la misma para todas las campañas, y se desarrolló de la siguiente manera: 1) Estudio geológico completo del entorno e interior de la cueva volcánica escogida. 2) Exploración detallada de la cueva (salas, galerías principales y secundarias), haciéndose a su vez un registro fotográfico de los diferentes tipos de espeleotemas, depósitos y sedimentos encontrados y su relación con la roca caja. 3) Realización de un muestreo específico de los espeleotemas, depósitos y sedimentos citados anteriormente.

3.2.1 Muestreo de los materiales de estudio

Los espeleotemas son un material exclusivo y de gran valor científico. Por esta razón, el muestreo se realizó de manera minuciosa y precisa, consistiendo en la recogida de un número limitado de muestras, para producir el menor daño e impacto visual posible en la decoración y el desarrollo de las cuevas. Se eligieron, siempre que fue posible, fragmentos de espeleotemas partidos, fracturados o caídos, y se relacionaron con el lugar exacto de procedencia del espeleotema original. En las ocasiones en que se muestrearon los espeleotemas in situ, se intentó escoger zonas de menor impacto visual y se utilizó un martillo limpio para evitar la mínima contaminación de las muestras. Todas las muestras sólidas se colocaron en una bolsa de plástico individual hermética y transparente, con su correspondiente etiquetado (lugar de recogida, y número de la muestra).

Todo el muestreo fue acompañado de la elaboración de un registro escrito completo de cada muestra, con sus características principales y puntos de localización en la topografía de la gruta correspondiente.

3.2.1.1 Tubo de lava: Branca Opala

Las muestras obtenidas en la cueva de Branca Opala ascienden a 40 de muestras sólidas, y corresponden a: espeleotemas botroidales marrones y ocreos (27) (Fig. 3.1a), depósitos volcanoclásticos de grano fino (3) (Fig. 3.1b), depósitos formados por restos vegetales silicificados mezclados con sedimentos volcanoclásticos finos (3) (Fig. 3.1b), roca volcánica en la que se forma la cueva (7) (roca madre; Fig. 3.1c). Cabe destacar, que también se recolectaron 3 muestras de unos depósitos silíceos encontrados en las inmediaciones de la cueva (tobas silíceas; Fig. 3.1d).

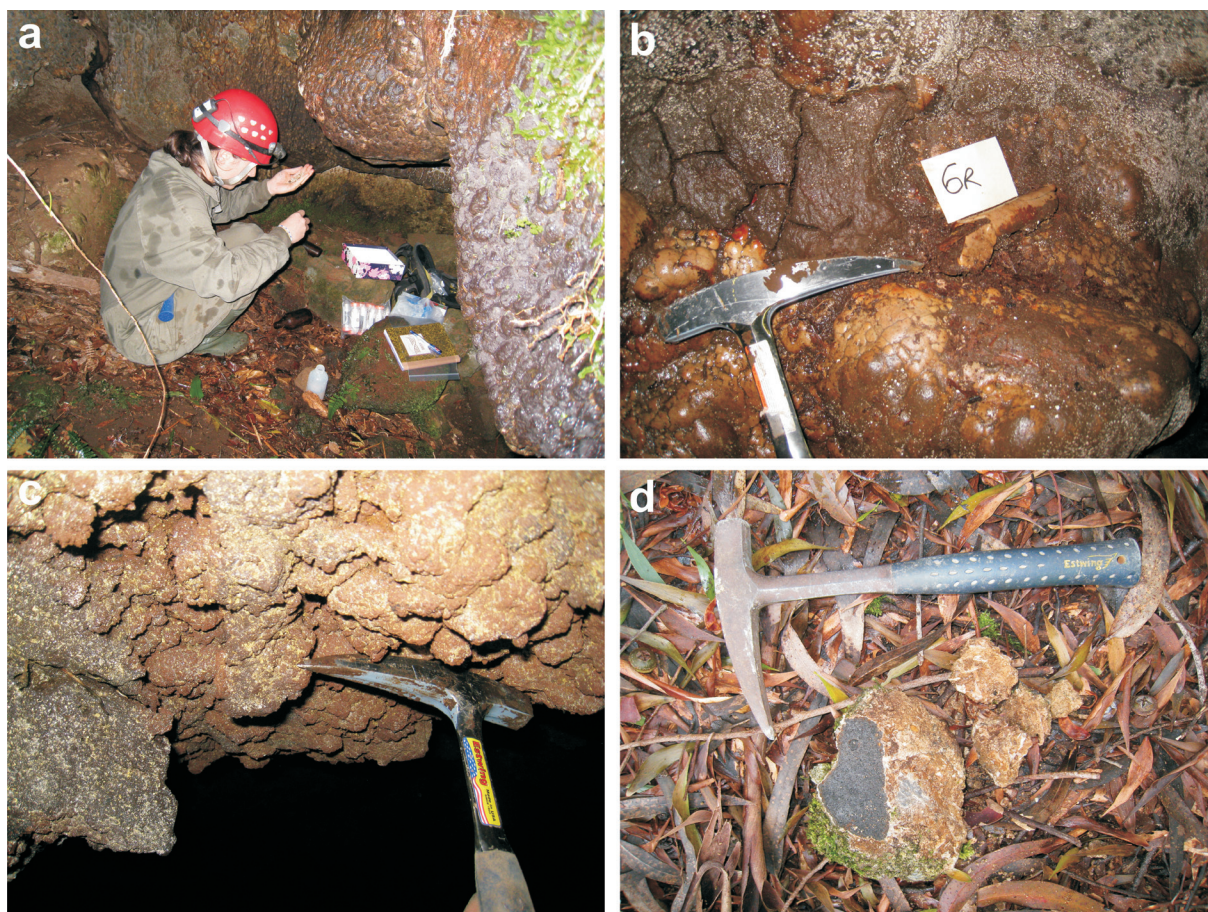


Fig. 3.1: Tipo de muestras recogidas en la cueva de Branca Opala: (a) Espeleotemas botroidales marrones y ocre, (b y c) Depósitos volcanoclásticos de grano fino y depósitos formados por restos vegetales silicificados mezclados con sedimentos volcanoclásticos finos, (c) Roca volcánica (roca madre: basalto) y (d) Tobas silíceas

3.2.1.2 Sima de Algar do Carvão

En la sima Algar do Carvão se muestrearon 19 espeleotemas de coloraciones blancas y ocre de diferentes tipos, incluyendo, 8 muestras de estalactitas (Fig. 3.2a), 7 de estalagmitas (Fig. 3.2b), 2 de grandes coladas Fig. 3.2c) y 2 de finos recubrimientos (Fig. 3.2d).

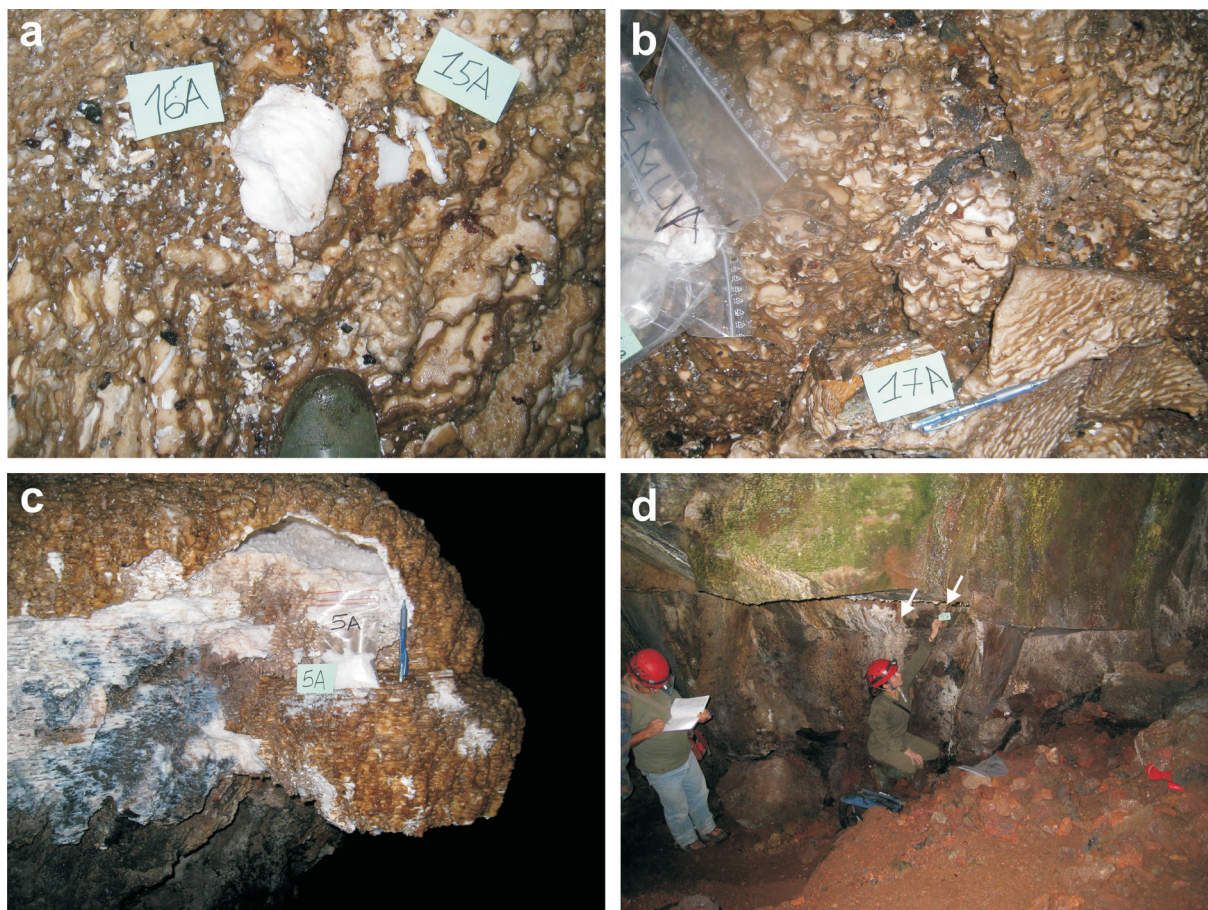


Fig. 3.2: Tipo de muestras recogidas en la cueva de Algar do Carvão: (a) estalactitas, (b) estalagmitas. (c) coladas y (d) Finos recubrimientos de pared "flowstones".

3.2.1.3 Tubo de lava: Galeria da Queimada

Se adquirieron 44 muestras de espeleotemas de colores blancos, amarillentos, anaranjados, rojizos y negros, incluyendo, 33 de estalactitas (Fig. 3.3a), 5 de estalagmitas (Fig. 3.3b), 3 de columnas, y 3 de recubrimientos de pared (Fig. 3.3c) con microgours. Cabe destacar que se obtuvieron muestras de pH y temperatura (seca y húmeda) en los mismos puntos de muestreo (Fig. 3.3d y e).

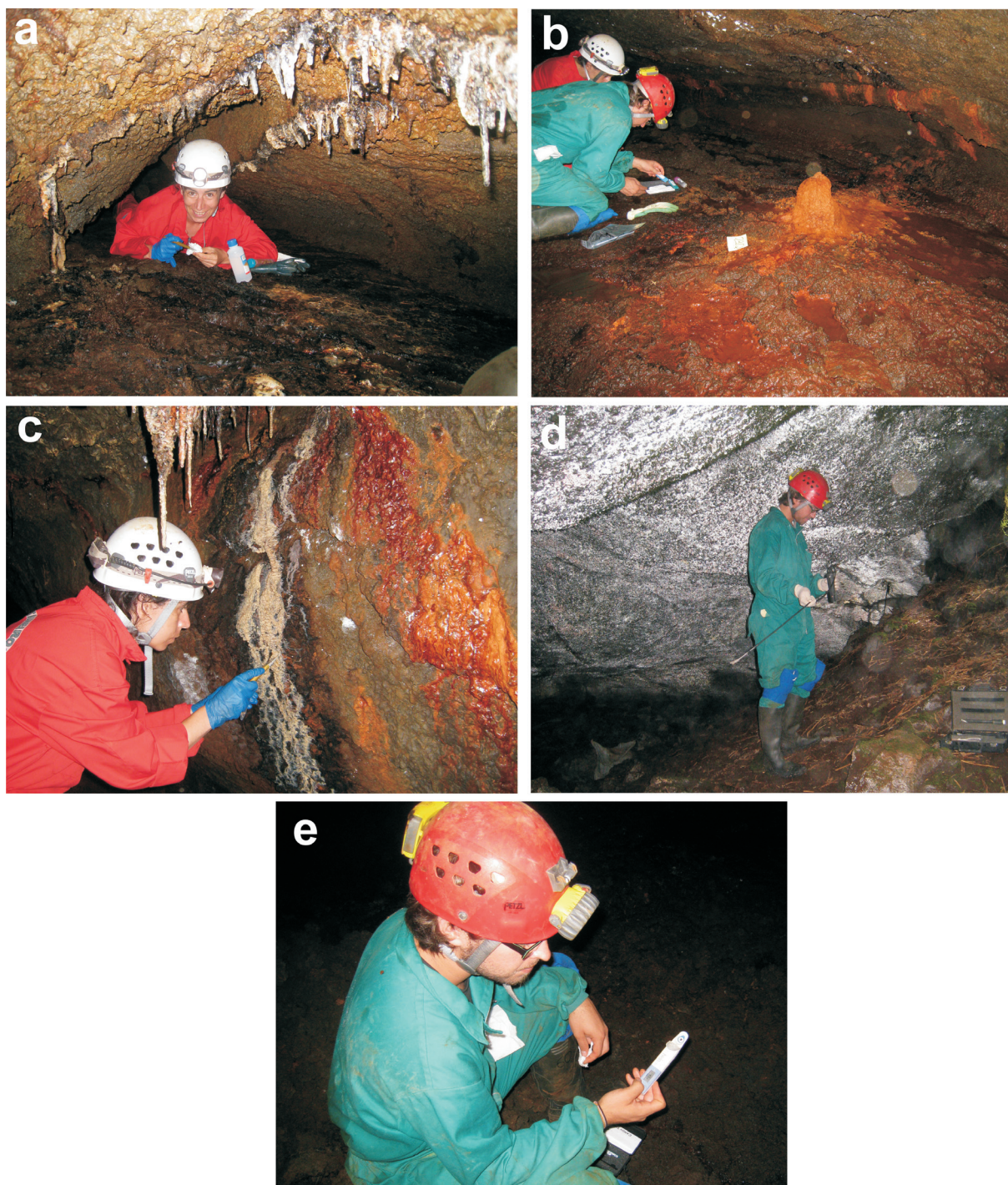


Fig. 3.3: Tipo de muestras recogidas en la cueva de Galeria da Queimada: (a) estalactitas, (b) estalagmitas, (c) coladas, (d) toma de datos de temperatura y (e) toma de datos de pH.

3.3 TRABAJO DE LABORATORIO

Se empezó el trabajo de laboratorio con un inventario y clasificación de las muestras por tipos y cuevas. Debido a las diferentes técnicas que se aplicaron las muestras tuvieron que cortarse y dividirse para cada uno de los análisis. Por este motivo y para no perder información fueron fotografiadas y se escanearon cada uno de los cortes realizados.

Los análisis específicos se llevaron a cabo después de la preparación de las muestras (molturación, corte pulido o lámina delgada según los casos). El trabajo de laboratorio se centró en el estudio mineralógico, petrológico y geoquímico, además del estudio geomicrobiológico realizado en el tubo de lava de Galería da Queimada. Todas las técnicas analíticas utilizadas para el estudio mineralógico y petrológico, han sido realizadas en el Laboratorio de preparación de muestras, Laboratorio de Difracción de Rayos-X y el Laboratorio de Técnicas no Destructivas, Microscopias y Espectroscopias del Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSIC, Madrid. Por otra parte, los análisis geoquímicos de elementos mayores, menores y tierras raras se realizaron en el Laboratorio de Acmelabs, en Canadá (acmelab.com). Finalmente, el análisis isotópico se llevó a cabo en el Laboratorio de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca.

Se han utilizado las siguientes técnicas analíticas:

3.3.1 Difracción de Rayos-X (DRX)

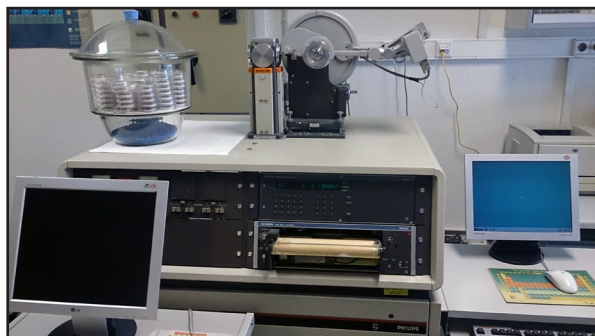


Fig. 3.4: Difractómetro Philips PW1830 (30kV, 25mÅ) con un cátodo de Cu con longitud de onda $K\alpha$: 1.54051 Å, con salida sobre registrador digital Philips PW 1710 y monocromador de grafito.

Las muestras analizadas fueron obtenidas en las partes más representativas de cada tipo de espeleotema, roca o sedimento.

Mediante DRX se ha obtenido una identificación mineralógica cualitativa y semicuantitativa que se ha realizado sobre la muestra en polvo total. También se han recogido datos de cristalinidad de las fases minerales encontradas, pudiéndose detectar fases amorfas, a partir de bandas, en el difractograma.

Los análisis se realizaron en un difractómetro Philips PW1830 (30kV, 25mÅ), usando un cátodo de Cu con longitud de onda $K\alpha$: 1.54051 Å, con salida sobre registrador digital Philips PW 1710 y monocromador de grafito (Fig. 3.4), utilizando el patrón de sílice. La interpretación de los difractogramas se realizó mediante el programa X Powder (versión 2010-2014).

3.3.1.1 Polvo Total

Se realizaron análisis de la mayoría de las muestras recolectadas, con un total de 114 (46 Branca Opala, 23 Algar do Carvão y 45 Galeria da Queimada). Los difractogramas se obtuvieron en el rango de 3 a 65° 2 θ . La identificación mineralógica semicuantitativa se realizó sobre muestra de polvo total, pudiéndose detectar la presencia de fases amorfas por la aparición de bandas a diferentes grados (2 tetha). La organización relativa que presentaban las fases no cristalinas fue obtenida por el parámetro de la anchura a mitad de la altura de la banda correspondiente.

3.3.1.2 Agregados orientados (Fracción < 2 μ m)

Los agregados orientados estándar se utilizaron para el estudio de la fracción < 2 μ m (tamaño arcilla) en los depósitos volcanoclásticos finos del tubo volcánico de Branca Opala. Las muestras se desintegraron en solución acuosa, sin necesidad de machacar previamente con el mortero, debido a la inconsistencia de las muestras.

Como las muestras no presentaron ningún rastro de carbonatos no se tuvieron que atacar con ácido clorhídrico. La obtención de la fracción menor de 2 μ m se hizo aplicando la Ley de Stokes: se extrajo de los 5 cm superiores de la suspensión después de tres horas de haber agitado la muestra; su concentración se hizo por centrifugación. Las muestras obtenidas se montaron en portamuestras de vidrio, se saturaron con glicol y se calentaron a 450 °C para generar datos de difracción.

Se intentó la identificación de los minerales de la arcilla, por comparación de los tres diagramas de DRX (Moore & Reynolds, 1989; Poppe et al. 2001), pero no se obtuvo ningún resultado positivo, salvo algún caso muy excepcional. Concluyendo, no existen arcillas en las muestras.

3.3.2 Microscopía Óptica de lámina delgada

La microscopía óptica fue necesaria para definir petrológicamente los tipos de espeleotemas, sedimentos y rocas volcánicas encajantes, localizando a su vez las zonas de estudio de la microscopía electrónica.

Todas las muestras seleccionadas para hacer láminas delgadas se introdujeron en estufa a 40°C durante 48h, para eliminar la humedad. Se prepararon un total de 61 láminas delgadas (51 Branca Opala y 10 Algar do Carvão), tanto de muestras duras como de blandas que fueron consolidadas. Las muestras de Galeria da Queimada, al deshidratarse presentaban una textura

pulverulenta y eran tan inconsistentes que fue imposible su consolidación, por lo que sobre ellas no se pudo realizar el estudio de microscopía.

Para la preparación de láminas delgadas a partir de muestras de consistencia media, fue necesario embutirlas en una resina Epoxy de dos componentes (EpoFix Kit), una resina EpoFix 3082 y un endurecedor EpoFix 2259. Tras el tratamiento de secado y consolidación se siguió con la preparación habitual, realizada en las muestras duras. En primer lugar se cortaron los tacos, seguidamente se pegaron en portamuestras de vidrio, y por último se cortaron y pulieron hasta alcanzar 30 µm de espesor.

El equipo utilizado fue un microscopio petrográfico marca Nikon, modelo Eclipse E600 POL, equipado con una cámara fotográfica digital Nikon con software de tratamiento de imagen y salida de un monitor externo (Fig. 3.5).

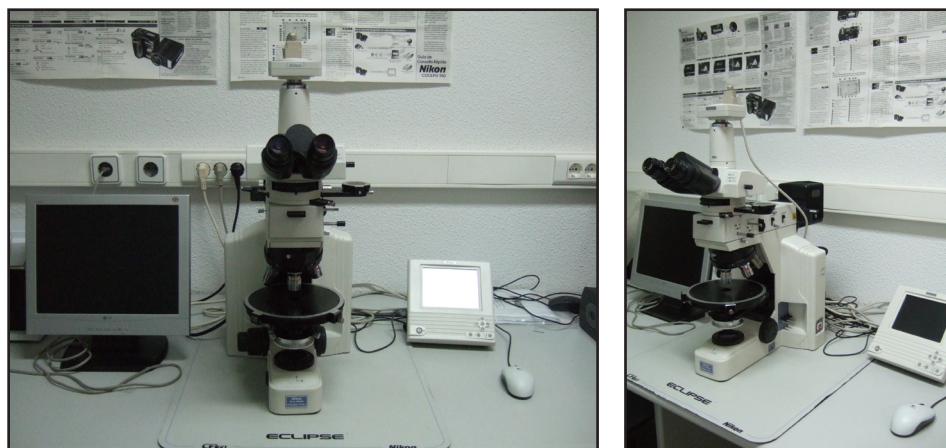


Fig. 3.5: Microscopio petrográfico marca Nikon, modelo Eclipse E600 POL, equipado con una cámara fotográfica digital Nikon.

3.3.3 Espectrometría Raman

Los análisis en micro-Raman, se utilizaron para complementar los datos mineralógicos obtenidos en DRX, corroborando la existencia de los minerales detectados en DRX, además de detectar otros nuevos difíciles de identificar en DRX. También se aplicó para determinar la presencia de materia orgánica asociada a las fases minerales. Se analizaron un total de 21 muestras (10 Branca Opala, 3 Algar do Carvão y 8 Galeria da Queimada).

Las muestras se analizaron usando un microscopio confocal Raman. Se utilizó un espectrógrafo de Thermo Fisher DXR Raman (Madison, WI, EE.UU.) junto con un microscopio Olympus BX - RLA2 con un detector CCD (1024 × 256 píxeles) (Fig. 3.6), una platina motorizada XY, y los objetivos de enfoque automático de la serie UIS2 microscopio Olympus (West Palm Beach, FL, USA.), todos ellos controlados mediante software OMNIC 8.1. El equipo utiliza dos



láseres, uno con una longitud de onda de 532 nm (máximo de potencia = 10 mW) y otro de 780 nm (máximo de potencia = 20 mW). Ambos utilizan una luz de excitación con doble frecuencia de Nd: YVO₄ DPSS. Estas condiciones y excitación proporcionan una resolución promedio espectral de 2-4 cm⁻¹ en el intervalo espectral de 100-2,500 cm⁻¹.

En el presente trabajo se utilizó el láser de 532 nm para analizar la materia mineral y el de 780 nm para analizar la materia orgánica, debido a que este último láser proporciona mejor señal.

Fig. 3.6: Espectrógrafo de Thermo Fisher Raman (Madison, WI, EE.UU.) junto con un microscopio Olympus BX - RLA2 con un detector CCD (1024 × 256 píxeles), una Platina motorizada XY, y objetivos de enfoque automático de la serie UIS2 microscopio Olympus (West Palm Beach, FL, USA).

Las muestras se inspeccionaron usando el objetivo 10x para seleccionar áreas concretas y para asegurar que el sustrato estaba libre de fibras y otros contaminantes. Los espectros se obtuvieron utilizando los objetivos confocales 20x y 50x. El espectrógrafo fue calibrado y alineado usando poliestireno puro.

3.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con Energía Dispersiva (EDS).

A través de estas técnicas se estudiaron en detalle las micromorfologías, microtexturas y microestructuras, además de las relaciones entre las fases minerales, con el fin de caracterizar y determinar las posibles génesis de minerales, y sus transformaciones.

El MEB, también se utilizó con el fin de identificar microtexturas de las fases minerales, componentes biológicos y rasgos microbianos dentro de las muestras. El sistema integrado de EDS que lleva el MEB, permitió análisis químicos puntuales semicuantitativos de elementos químicos.

Para realizar los análisis en MEB se escogieron muestras y zonas concretas de interés, a

partir de un estudio preliminar a visu o en microcopia óptica. Las observaciones se llevaron a cabo sobre pequeños fragmentos, con fractura fresca, en las zonas previamente seleccionadas, y también sobre láminas delgadas de 30 μm de espesor (no cubiertas) que habían servido en el estudio de microscopia óptica. Debido a la humedad que pudieran presentar las muestras se introdujeron en la estufa de secado a 40°C durante 48h. En total se analizaron 84 muestras (58 Branca Opala, 5 Algar do Carvão y 21 Galeria da Queimada).

Finalmente, para conseguir una conductividad necesaria para las observaciones de MEB las muestras se recubrieron con una película de Au, bajo vacío de 2 a 10 min, dependiendo de la porosidad.

Los estudios de MEB se realizaron en un microscopio FEI Inspect (Fig. 3.7a), que opera en tres modos de vacío diferentes: alto vacío, bajo vacío y modo ambiental o ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) con los detectores ETD (Everhart Thornley Detector) y LFD (Large Field Detector) para todos los modos de vacío y un detector BSED (Back Scattered Electron Detector) para el modo de alto vacío. Este último necesario para obtener una gran resolución en el estudio de los bioespeleotemas.

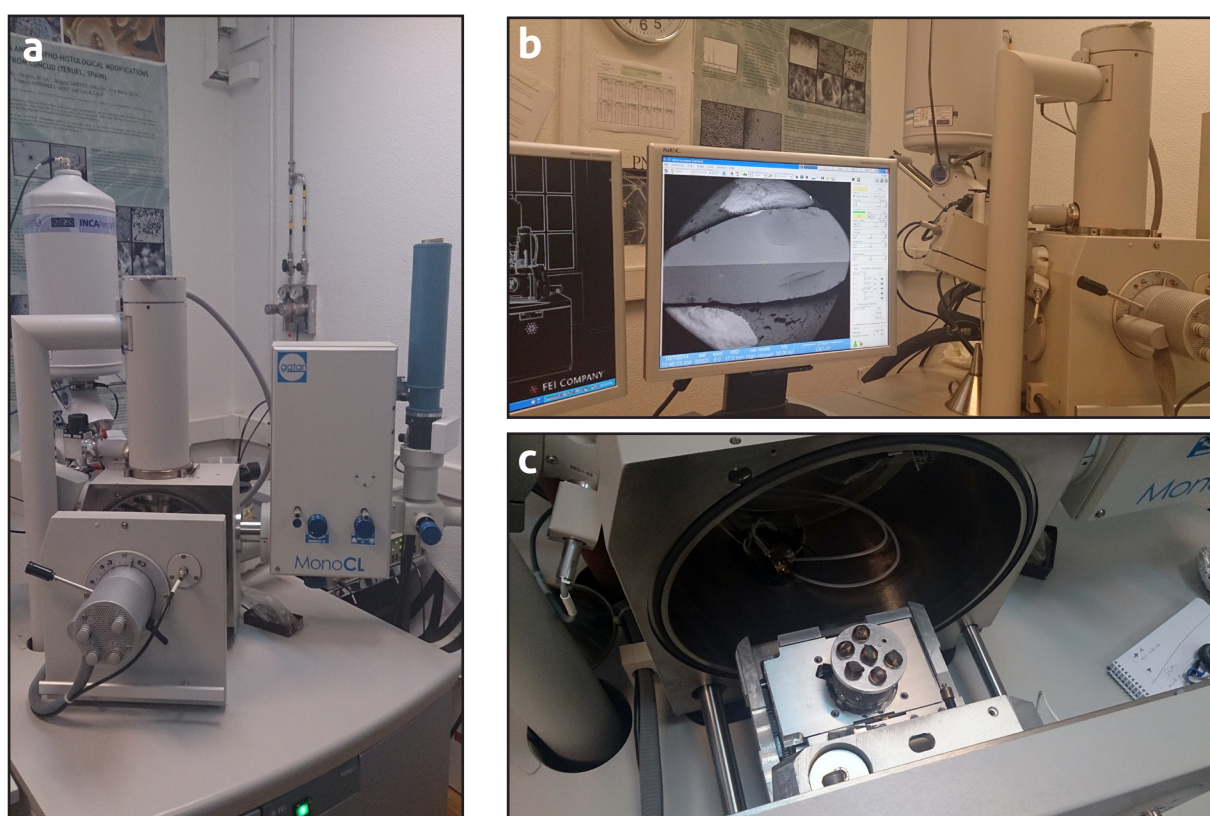


Fig. 3.7: (a) Microscopio Electrónico de Barrido FEI Inspect. Sistema de análisis integrado Oxford Instruments tipo Analytical-INCA con un detector de Rayos-X y EDS (Energy Dispersive Detector). (b) Monitor que muestra las imágenes en MEB. (c) Detalle del portamuestras situado en el interior del MEB.

Este microscopio, también dispone de un sistema de análisis integrado Oxford Instruments tipo Analytical-INCA con un detector de Rayos-X (Energy Dispersive Detector, (EDS)) que pueden usarse alternativa o simultáneamente con el MEB (Fig. 3.7a). Las determinaciones analíticas de los análisis con EDS fueron estandarizadas para un área de 125x125 µm. Las observaciones se realizaron operando a 22-30 kV, en condiciones de alto vacío en atmósfera de Ar.

3.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con Longitud de onda

Esta técnica se utilizó para conocer de una forma más precisa, que la obtenida en EDS, la composición de las diferentes láminas y capas de los espeleotemas. Además se determinó la diferencia en la proporción en agua de las láminas de ópalo. Se utilizó una muestra de la cueva de Branca Opala.

Los análisis de Longitud de onda se realizaron con el detector WDS (sigla de Wave length Dispersive X-ray Spectroscopy) acoplado un microscopio electrónico FEI QUANTA 200, también con EDS.

Para determinar la cantidad de agua en las láminas de ópalo-A, se siguió el siguiente procedimiento de acuerdo con Day & Jones (2008):

1. El uso de porcentajes en peso medidos Si y O, 100 gramos (g) de sustancia es:

$$43.92 \text{ wt \% Si} = 43.92 \text{ g Si}$$

$$53.84 \text{ wt \% O} = 53.84 \text{ g O}$$

$$\text{Total Si + O} = 97.76 \text{ g}$$

Cualquier masa restante (2,24 g) se atribuye a una combinación de hidrógeno (principalmente) y elementos traza.

2. Los moles de Si y O se determinan de la siguiente manera:

$$(\text{masa de sustancia}) / (\text{masa molar}) = \text{moles}$$

$$(43.92 \text{ g Si}) / (28.0855 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ Si}) = 1.56 \text{ mol Si}$$

$$(53.84 \text{ g}) / (15.994 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ O}) = 3.37 \text{ mol Si}$$

3. La cantidad de exceso de O se determina de la siguiente manera:

La relación molar de Si:O en sílice (SiO_2), que no contiene agua, es de 1:2. Si la relación molar de Si:O es mayor que 1:2 se interpreta que el exceso de O representa el O presente en la porción de agua de la sílice hidratada ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

$$x \text{ mol O} - 2y \text{ mol Si} = \text{moles exedentes de O}$$

$$3.37 \text{ mol O} - 1.56 \text{ mol Si} = 0.25 \text{ moles exedentes de O}$$

4. Los moles de H_2O (n) se determinan de la siguiente manera:

Para determinar n, el exceso de moles de O se normaliza a moles de Si; en cada mol de $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ hay un mol de Si.

$$(\text{moles excedentes de O}) / (\text{mol Si}) = n \text{ moles de H}_2\text{O}$$

$$(0.25 \text{ moles excedentes de O}) / (1.56 \text{ mol Si}) = 0.16 \text{ moles de H}_2\text{O}$$

5. La masa de H_2O se determina de la siguiente manera:

$$n \text{ moles de H}_2\text{O} \cdot \text{masa molar de H}_2\text{O} = \text{masa de H}_2\text{O}$$

$$0.16 \text{ moles de H}_2\text{O} \cdot 18.015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}_2\text{O} = 2.89 \text{ g de H}_2\text{O}$$

6. La masa de ópalo se determina de la siguiente manera:

El peso de $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ varía en función de "n".

$$\text{masa de 1 mol de SiO}_2 + \text{gramos de H}_2\text{O} = \text{masa de Ópalo}$$

$$60.084 \text{ g de SiO}_2 + 2.98 \text{ g de H}_2\text{O} = 62.97 \text{ g de Ópalo}$$

7. El contenido de agua total (% en peso de H_2O) en el ópalo se determina de la siguiente manera:

$$(\text{masa de H}_2\text{O}) / (\text{masa de Ópalo}) \cdot 100 = \text{wt \% de H}_2\text{O}$$

$$(2.89 \text{ g de H}_2\text{O}) / (62.97 \text{ g de Ópalo}) \cdot 100 = 4.6 \text{ wt \% de H}_2\text{O}$$

3.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con Catodoluminiscencia (CL)

Esta técnica se utilizó para conocer mejor la localización de las tierras raras (TR) encontradas en los análisis químicos semicuantitativos obtenidos en MEB-EDS y también en ICP-MS (sigla de Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo). Con la Catodoluminiscencia acoplada al MEB se intentó determinar si estos elementos (TR) se encontraban o no ligados a la estructura molecular de la sílice (ópalo-A), o eran totalmente independientes a ella y estaban ligados a otros minerales. Para trabajar con Catodoluminiscencia no se precisa la metalización de las muestras. En total se estudiaron 5 espeleotemas de Branca Opala.

El detector de catodoluminiscencia es un Modelo GATAN Mono CL3 (Fig. 3.7a), está acoplado al Microscopio FEI Inspect, mencionado anteriormente, y cuenta con un sistema de refrigeración con N₂ líquido y ampliación espectral hasta el Infrarrojo.

3.3.7 Espectrometría de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-ES) y Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

Se realizó para la determinación del contenido de elementos mayores, menores y tierras raras, lo que ayudó a interpretar qué elementos se fijan en los distintos contextos diagenéticos. Se trabajó con un total de 21 muestras de la cueva de Branca Opala. Se realizaron en los laboratorios de Acmelabs, Canadá (web: acmelab.com). Se utilizaron las siguientes técnicas analíticas:

3.3.7.1 Espectrometría de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-ES)

Las muestras fueron machacadas para conseguir un polvo homogéneo, y una cantidad de 5g. La técnica permite determinar la cantidad de elementos mayores (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, P₂O₅, MnO, Cr₂O₃, Ni, Sc) y elementos menores (Ba, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y). Se inicia el proceso con una fusión de borato de litio y se diluyeron en una digestión ácida 0,2 g de muestra en polvo. Se incluyó la pérdida por ignición (LOI) por sinterización a 1000 °C y análisis de carbono total y de azufre.

3.3.7.2 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

La espectrometría de ICP-MS análisis también necesita 5g de muestra en polvo. Se utiliza

para la determinación de un conjunto de 47 elementos traza (Ni, Sc, Ba, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, As, Cd, Sb, Bi, Ag, Au, Hg, Tl, Se). Las tierras raras y los elementos refractarios se determinan a partir de la descomposición del borato de litio (igual que en análisis de ICP-ES) de donde se extraen las cantidades totales de cada elemento.

3.3.8 Análisis isotópico (isótopos estables $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ y $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$)

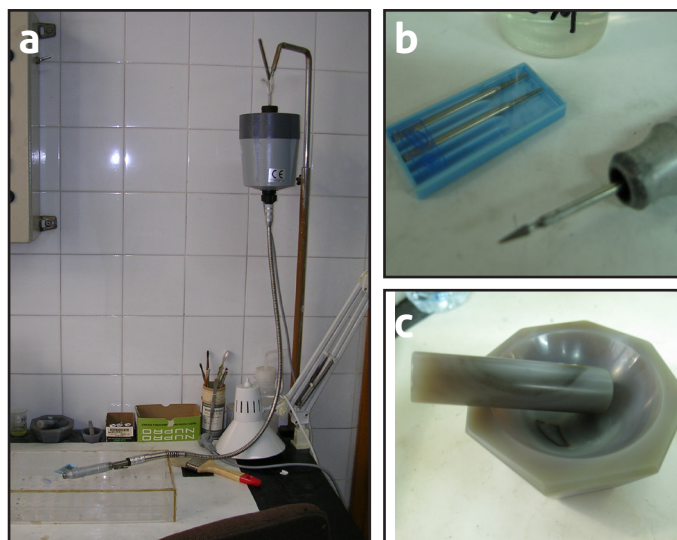


Fig. 3.8: Preparación de las muestras para los análisis de isótopos estables. (a y b) Torno de dentista con puntas de diamante. (c) Mortero de ágata.

Los análisis de isótopos estables ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ y $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$) se utilizaron para deducir las condiciones de formación de los espeleotemas silíceos (temperatura y tipo de agua) y se llevaron a cabo en el Laboratorio de Isótopos Estables de la universidad de Salamanca.

En el caso de las fases opalinas y otras hidratadas existen problemas de análisis por el intercambio de OH^- . Los espeleotemas de sílice muestreados que se analizan en este estudio, corresponden al tubo volcánico de Branca Opala y a la sima turística de Algar do Carvão.

Se tomaron muestras puntuales con un torno y puntas de diamante (Fig. 3.8a y b), desde el exterior al interior de los espeleotemas seleccionados para el estudio. A continuación, las muestras se trituran en un mortero de ágata (Fig. 3.8c) hasta obtener textura en polvo. Las muestras inicialmente fueron atacadas con HCl (para eliminar posibles carbonatos), seguido de un ataque con H_2SiF_6 (para eliminar arcillas, feldespatos, etc., si los hubiera) durante tres días a temperatura ambiente.

La determinación de las relaciones isotópicas de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y D/H fue realizada mediante espectrometría de masas de fuente gaseosa en modo “dual inlet”, utilizando un espectrómetro SIRA-II (Fig. 3.9a).

Primeramente se obtuvo el H_2 para la determinación de la relación isotópica D/H por reducción con U empobrecido en línea de vacío (Fig. 3.9b). La obtención de O_2 para la determinación de la relación isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ se llevó a cabo mediante fluorinación Láser (Fig. 3.9c y d). Los datos isotópicos del oxígeno, corresponden al O del silicato exclusivamente,

pues se utilizaron las muestras que habían sido previamente deshidratadas durante el proceso de extracción del H_2 para análisis D/H.

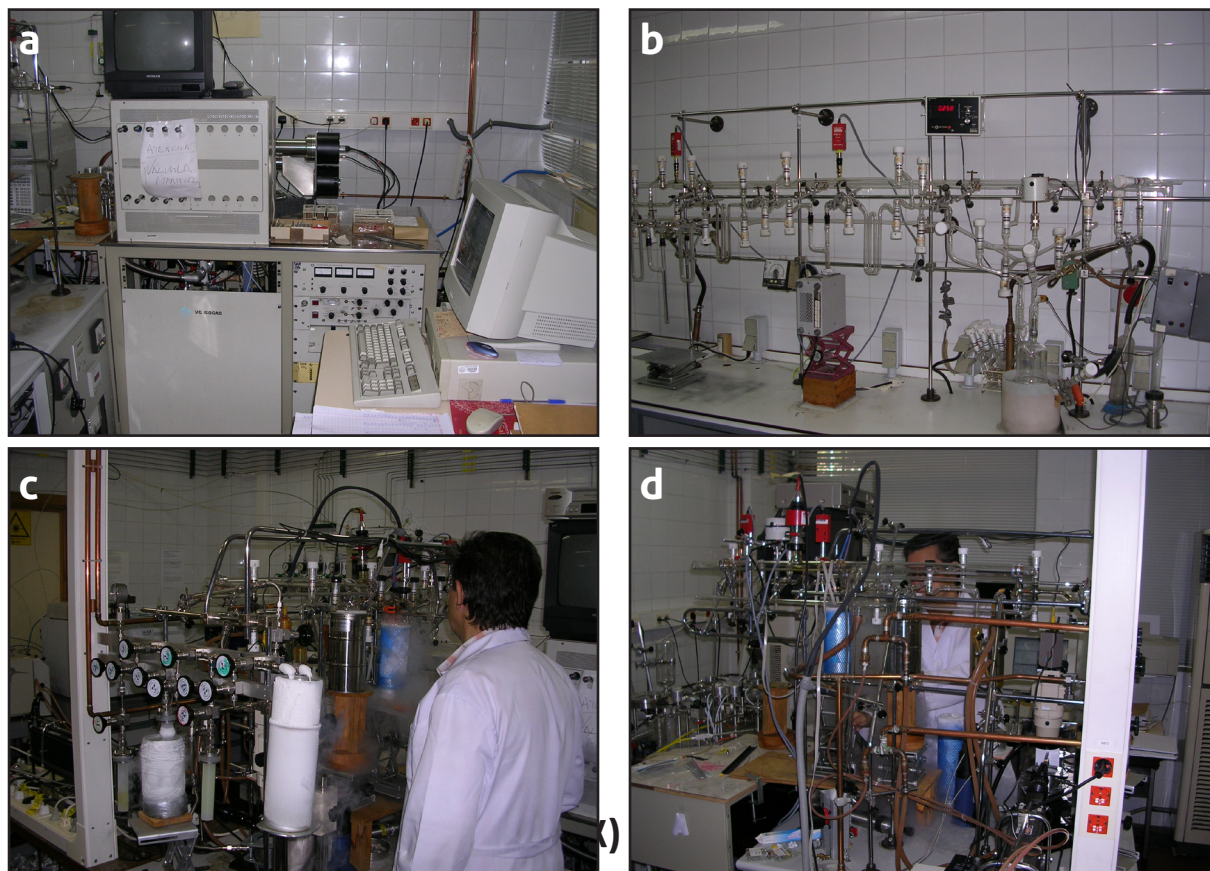


Fig. 3.9: Analítica de isótopos estables. (a) Espectrómetro SIRA-II. (b) Vista general de la línea de vacío. En primer término, la Bomba Toepler. (c) Vista fronterolateral izquierda de la línea de extracción asociada al láser utilizado para la liberación de O a partir de silicatos. (d) vista de la misma línea que en la fotografía "c" des de su parte trasera.

3.4 TRABAJO DE GABINETE

El trabajo de gabinete consistió en un trabajo bibliográfico, el análisis de los resultados obtenidos y finalmente en su interpretación y discusión. La unión entre las deducciones obtenidas en el trabajo de campo y las interpretaciones de los datos de laboratorio, ha sido el método usual para la elaboración de modelos genéticos y las conclusiones de esta tesis doctoral. La interpretación de los primeros resultados fue muy interesante porque sirvió para modificar ciertas pautas del trabajo inicial.

La elaboración, discusión, interpretación y conclusiones de los resultados más importantes se expone en esta memoria final de tesis en modo de artículos en revistas nacionales e internacionales de alto impacto, ampliándose con datos no publicados hasta el momento.

ISLAS AZORES

4

4.1 CONTEXTO GEOGRÁFICO Y GEOLÓGICO

El archipiélago de las Islas Azores forma parte del colectivo de Islas denominado Macaronesia, el cual alberga cinco archipiélagos del Atlántico Norte, más o menos cercanos al continente africano: Azores, Canarias, Cabo Verde, Madeira e Islas Salvajes. Aunque todas las Islas citadas tienen un origen volcánico, los volcanes de las Azores emergen directamente sobre la dorsal centroatlántica.

Las Azores están formadas por nueve Islas y algunos islotes, se sitúan aproximadamente a 1584 km de Portugal continental (Fig. 4.1), y se distribuyen entre las coordenadas $36^{\circ} 55'$ a $39^{\circ} 43''$ N de latitud y $24^{\circ} 45''$ a $31^{\circ} 17''$ W de longitud. La distribución geográfica de estas Islas establece tres grupos principales (Fig. 4.2): el grupo occidental (oeste) constituido por las Islas de Flores y Corvo; el grupo central, formado por las Islas de Graciosa, Terceira, São Jorge,

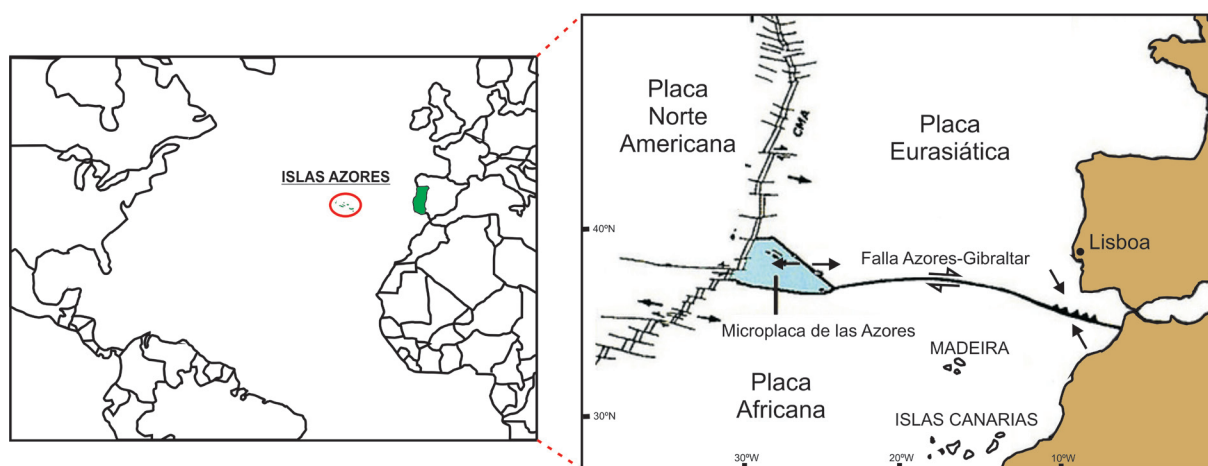


Fig. 4.1: Localización del archipiélago de las Islas Azores al norte del océano Atlántico y en conjunción con 3 placas tectónicas: la placa euroasiática al NNE, la placa Norte Americana al NW y la placa Africana al S.

Pico y Faial; y finalmente el grupo oriental (este) que engloba las Islas de São Miguel, Santa María y el arrecife de Las Formigas.

El archipiélago se alinea a lo largo de la Falla Azores-Gibraltar con orientación NW-SE y de más de 600 km de longitud, entre las Islas de Santa Maria y Corvo (Fig. 4.1), encontrándose en el punto de conjunción de tres placas tectónicas (França et al. 2003; Borges et al. 2010): la placa euroasiática al NNE, la placa Norte Americana al NW y la placa Africana al S (Fig. 4.1 y 2), siendo una área de gran actividad sísmica y volcánica.

Más concretamente, entran en convergencia cinco grandes estructuras tectónicas: la Cresta Medio-Atlántica (CMA), el Rift de Terceira(RT) (Fig. 4.2), la Zona de la Fractura Norte de las Azores (ZFNA), la Zona de Fractura Este de las Azores (ZFEA) y Zona de Fractura Oeste de las Azores (ZFOA). Estas estructuras son las responsables de su posicionamiento y distribución.

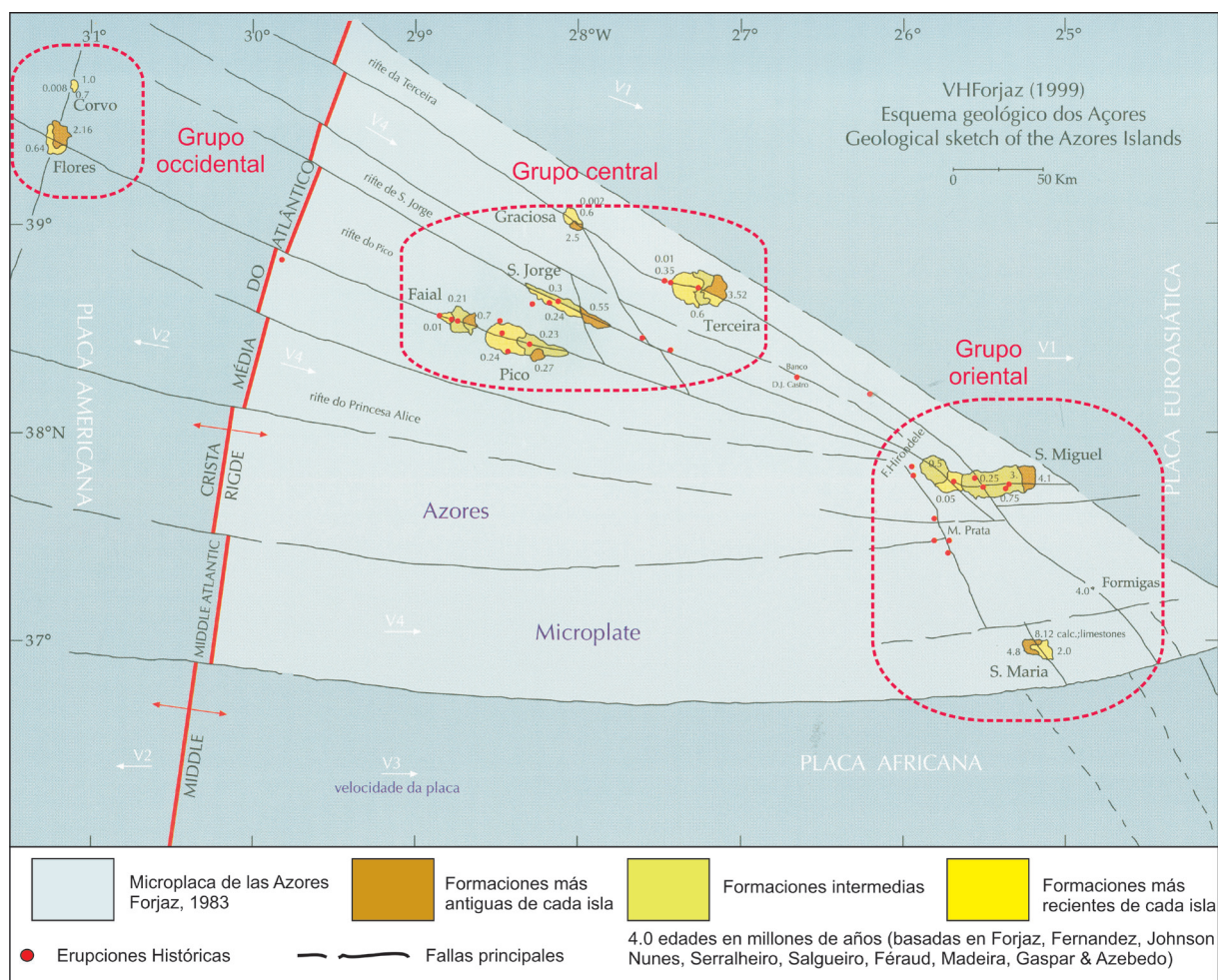


Fig. 4.2: Mapa de localización del archipiélago de las Islas Azores entre tres placas tectónicas, Atlas dos Açores: Al NE paca Euroasiática, al S placa Africana y al W paca Norte Americana. También se observa la Cresta Medio-Atlántico (CMA) y el Rift de Terceira (RT). Se muestran en los tres grupos que forman el archipiélago de las Islas Azores: grupo occidental (oeste) constituido por las Islas de Flores y Corvo; en el grupo central, formado por las Islas de Graciosa, Terceira, São Jorge, Pico y Faial; y finalmente el grupo oriental (este) que engloba las Islas de São Miguel, Santa María y el arrecife de Las Formigas. (Modificado del Atlas Básico dos Açores (Forjaz et al. 2004)).

Las Islas más occidentales de las Azores, Flores y Corvo, se encuentran sobre la placa americana y están separadas de las restantes Islas por la cordillera Meso-Atlántica o Cresta Medio-Atlántica; las otras siete Islas están localizadas en una gran meseta submarina triangular de estructura compleja conocido como la "Microplaca de las Azores", la cual está definida por la línea de contorno batimétrico de 2.000 metros, y su edad está comprendida entre 20-36 millones de años (Ma) (Borges, et al. 2010); la Isla más antigua es Santa Maria con 8-12 Ma y la Isla más joven es Pico con 250 000 años (Nunes 1999). La mayor distancia se encuentra entre las Islas Corvo y Santa Maria, con alrededor de 615 km (Fig. 4.2).

Las Azores se caracterizan por una alta actividad volcánica, típica de la interacción entre los centros eruptivos y las crestas. El archipiélago se puede considerar un centro eruptivo joven, que se produce sobre una placa de marcha lenta. A diferencia de la cadena de Hawái, donde las Islas se organizan de acuerdo a su origen cronológico, en cambio, la ubicación de las Azores no muestra correlación entre sus distancias al centro eruptivo ni en su edad. El lado este de cada Isla de las Azores es geológicamente el más antiguo.

Las relaciones de edad procedentes de las Islas excluyen cualquier rastro de alineamiento entre los puntos calientes, comúnmente observado en otros archipiélagos volcánicos, como las Islas Hawái o Canarias (Vogt & Jung 2004). Algunos autores consideran el movimiento relativo de las placas euroasiática y africana el factor principal y limitante de la ubicación del límite activo de placa y su evolución con el tiempo (Thibaud et al. 1998; Dosso et al. 1999). La tectónica regional de las Azores parece controlar las principales zonas de Rift y los alineamientos de conos individuales en toda la microplaca y por separado dentro de cada una de las Islas (Lourenço et al. 1998; Vogt & Jung, 2004; Catalão et al. 2006).

La distribución geográfica de los centros eruptivos de Azores permite definir dos aspectos: a) el crecimiento de las Islas hacia el occidente, debido a la localización de dos centros eruptivos submarinos en la zona y b) determinar los principales alineamientos estructurales que afectan a todo el archipiélago, tales como, el Rift de Terceira y la Zona de fractura Faial-Pico. De la misma forma se puede observar que las Islas de edades más antiguas son las Islas más afectadas por la Cresta Medio-Atlántica.

Desde el siglo XV se han producido 36 erupciones volcánicas, 14 de las cuales han sido submarinas y 12 subaéreas (França et al. 2003). Los dos últimos episodios eruptivos importantes en las Azores fueron de naturaleza submarina y basáltica, ocurriendo el primero en 1957/58 en los Capelinhos, el extremo occidental de la Isla de Faial, acorde con el crecimiento en occidente. El segundo episodio eruptivo fue en 1998/2000, a unos 8,5 km al NW de Ponta da Serreta (Forjaz et al. 2001), a lo largo de la Isla Terceira.

El archipiélago de las Azores es esencialmente basáltico, aunque también incluye rocas ácidas. Las Islas de Pico, São Jorge y Santa Maria están constituidas principalmente por basaltos o basaltos alcalinos picríticos. El resto de las Islas (Terceira, São Miguel, Faial, Graciosa, Flores

y Corvo) presentan más variedad de litologías volcánicas, incluyendo desde basaltos alcalinos picríticos a traquíticos, englobando hawaiitas y mugearitas (Self & Gunn, 1976).

4.2 CLIMA

El clima de Azores está fuertemente condicionado por su gran aislamiento geográfico, lejos de la influencia de cualquier masa continental. En general, las Azores presentan clima oceánico/marítimo templado húmedo, caracterizado por una baja amplitud térmica, elevada pluviosidad y humedad relativa, y vientos persistentes. (Raposeiro, 2011).

4.2.1 Temperatura

Los valores medios anuales de la temperatura media del aire dependen claramente de la altitud. De este modo, los valores medios oscilan de 14 a 18 °C en las regiones costeras y de 6 a 12 °C en las áreas de mayor altitud, excepto en el punto más alto de la Isla de Pico donde la temperatura es inferior a 2 °C.

Los valores de la temperatura media mensual varían regularmente durante el año, alcanzando los valores máximos en verano, sobre todo en el mes de agosto, y los valores mínimos en invierno, principalmente en los meses de enero y febrero.

Los valores medios anuales de la temperatura media del aire varían entre 16 y 18,5 °C. Los valores medios anuales más elevados se sitúan entre los 20 y 23 °C, y los mínimos oscilan entre los 11-14 °C (AEMET, 2012).

4.2.2 Precipitaciones

La distribución de la precipitación media anual registrada en el archipiélago de las Azores varía espacialmente, de oeste a este, siendo más abundante en las Islas del grupo Occidental, donde se registran precipitaciones de 1716,1 mm.

Pese a esta variabilidad espacio-temporal, la precipitación media anual sobre el conjunto de Islas es de aproximadamente 1172,8 mm (normales climáticas de 1961-1990).

La precipitación en las Azores es más abundante en los meses de noviembre, diciembre y enero, superando, por lo general, los 200 mm mensuales. Durante los meses de junio a agosto se alcanzan los valores medios más bajos de precipitación, inferiores a los 50 mm mensuales (AEMET, 2012).

ZONA DE ESTUDIO: ISLA TERCEIRA

5

5.1 CONTEXTO GEOGRÁFICO Y GEOLÓGICO

La Isla Terceira está localizada al Este del grupo central del archipiélago de las Islas Azores (Fig.5.1). Presenta una dirección general W-E y tiene 29 km de largo y 18 km de ancho, con un perímetro de 90 km y un área de 403 km²) siendo la tercera Isla más grande del archipiélago y la segunda del grupo central. El punto más alto de la Isla se encuentra a 1023 m.s.n.m, en la Serra de Santa Bárbara.

Está implantada a lo largo de un prominente Rift, conocido como el Rift de Terceira (Self & Gunn, 1976), de orientación WNW-ESSE, correspondiente a una estructura tectónica de tipo “*transformante leaky*”, de 600 km de extensión. Esta estructura es considerada por Vogt & Jung (2004) como el borde segundo de placas, en un centro expansivo híper lento. Según varios autores esta estructura establece una frontera entre las placas Euroasiática y Africana (e.g. Searle, 1980).

5.1.1 Vulcanología

Terceira está constituida por cuatro estratovolcanes poligenéticos principales y sus respectivos y numerosos conos volcánicos monogenéticos, y por una Zona Basáltica Fisural (ZBF). Los cuatro sistemas volcánicos principales son: la Serra del volcán de Santa Bárbara; Macizo de Serra do Morião y la caldera del volcán Guilherme Moniz; el complejo volcánico de Pico Alto; El volcán de Cinco Picos, la Serra do Cume y la Serra de Ribeirinha (França et al. 2003; Nunes 2000, 2004) (Fig. 5.2).



Fig. 5.1: Localización de la Isla Terceira en el archipiélago de las Islas Azores. Atlas Básico dos Açores (Forjaz et al. 2004).

En su mayoría, los productos volcánicos de la Isla presentan una edad cuaternaria (Pleistoceno tardío – Holoceno (Calvert et al. 2006)), y los materiales emitidos incluyen ignimbritas, depósitos pumíticos de caída, coladas de lavas ácidas, escorias, coladas de lavas basálticas y tobas surtseianas (Self, 1982).

Desde el punto de vista geoquímico las lavas de la Isla Terceira presentan una composición muy variada, desde basaltos alcalinos porfíricos (con fenocristales de olivino y augita), hasta traquitas comendíticas y panteleritas, incluyendo las hawaítas, mugearitas y benmoreitas. Cabe destacar la gran cantidad de materiales de naturaleza silíceo de la Isla, tanto efusivos como explosivos (Nunes 2000).

La geología de la Isla Terceira ha sido estudiada por diversos autores siguiendo diferentes criterios. Zbyzewski et al. (1971) realizaron el primer esbozo geológico de la Isla Terceira basado fundamentalmente en criterios petrológicos. El primer mapa geológico en base a la relación estratigráfica entre los diferentes depósitos lo elaboró Self (1973). Este mismo

autor utilizó como nivel de referencia, la ignimbrita de Lajes (datada en 20.000 años) para caracterizar las otras estructuras volcánicas definiendo 4 centros eruptivos diferentes: Volcão de Santa Bárbara, Volcão do Pico Alto, Zona Fisural y Volcões no relacionados directamente con los volcanes anteriores. El primer mapa a 1:25000 lo realizaron Lloyd & Collis en el 1981, basado en trabajos de prospección de campos geotérmicos en la Isla Terceira, en la que se consideraron 3 grandes macizos volcánicos: Cinco Picos, Guilherme Moniz-Pico Alto y Santa Bárbara. Posteriormente Forjaz et al. (1990) considera 4 unidades vulcano-estratigráficas por orden decreciente de edad: Complejo volcánico de la Serra do Cume, de Santa Bárbara, de Pico Alto y una Formación Fisural.

Más recientemente Nunes (2000) propone un mapa vulcanológico basado en la reinterpretación de todos los trabajos anteriores, estableciendo 5 estructuras volcánicas importantes (Fig.5.2): Sierra del volcán de Santa Bárbara, Macizo de la Serra do Morião y caldera del volcán Guilherme Moniz, complejo volcánico de Pico Alto, volcán de Cinco Picos, la Serra do Cume y Serra de Ribeirinha, y la Zona Basáltica Fisural (ZBF).

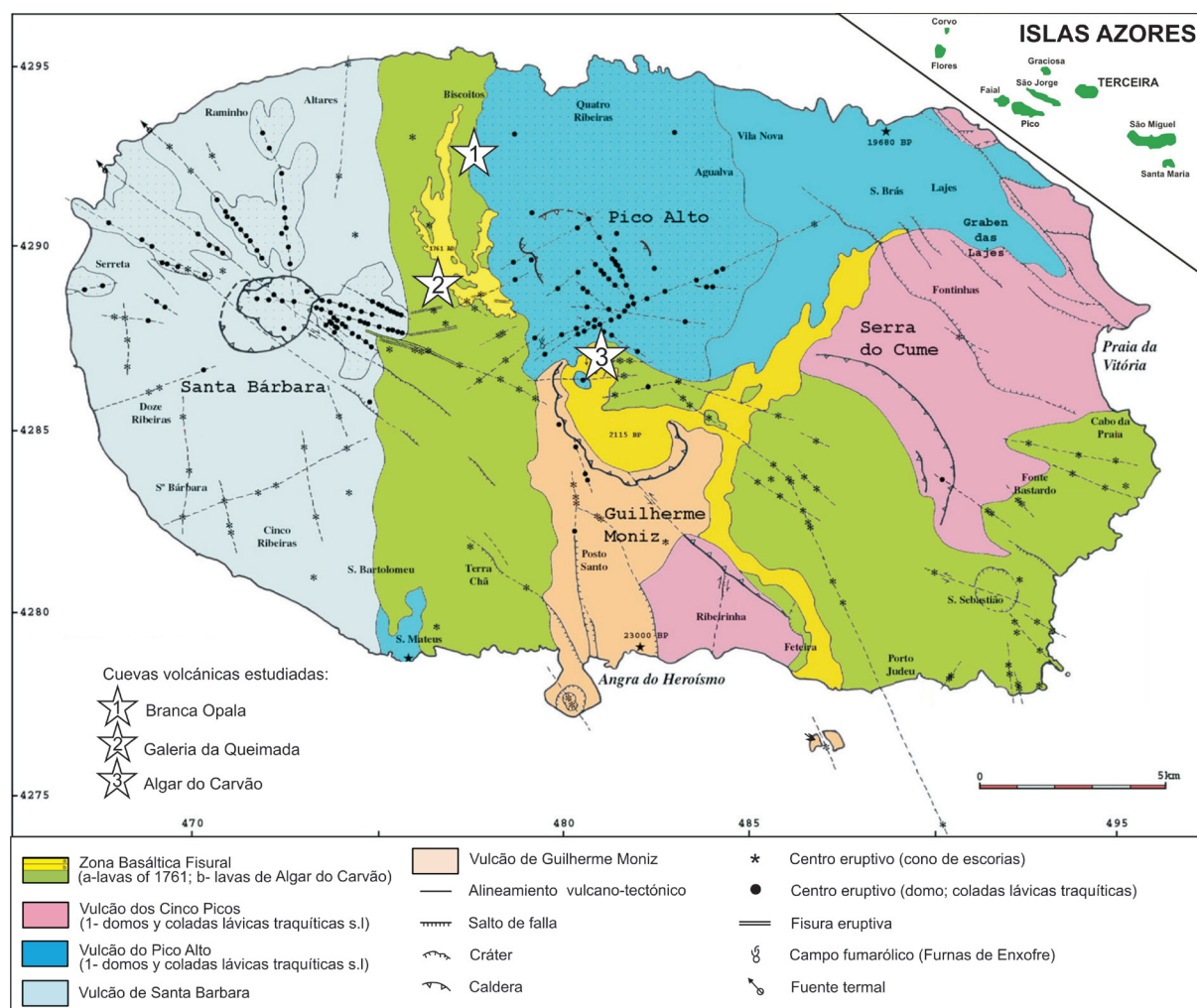


Fig. 5.2: Mapa geológico de la Isla Terceira Modificado de Nunes, 2000) que muestra los cuatro sistemas volcánicos principales (Santa Bárbara; Guilherme Moniz; Pico Alto y Serra do Cume) y la Zona Basáltica Fisural (ZBF). Localización de las cuevas estudiadas: 1) Branca Opala, 2) Galeria da Queimada, 3) Algar do Carvão.

5.1.2 Las 5 estructuras volcánicas principales que forman la Isla Terceira

5.1.2.1 Sierra del volcán Santa Bárbara

La Serra del volcán Santa Bárbara abarca toda la zona W de la Isla e incluye un estratovolcán de 13 km de diámetro aproximadamente, con una altitud de 1023 m. En la parte superior de este, destaca una caldera de 2 km de diámetro y una profundidad de 150 m. En el interior de la caldera se encuentran algunos domos, coladas lávicas espesas de naturaleza traquítica (conocidas también como *coulées*), e incluye lagos de pequeñas dimensiones (Zbyszewski et al. 1971). Las laderas del volcán presentan numerosos barrancos que albergan una gran red hidrográfica de tipo centrífuga, localizada principalmente en los flancos N, S y W. Los conos volcánicos secundarios pertenecientes al sistema de Santa Bárbara, se sitúan de forma radial sobre accidentes volcánicos orientados de NW a SE (Zbyszewski et al. 1971).

Geológicamente el volcán de Santa Bárbara se inició con un vulcanismo básico que evolucionó hacia un vulcanismo más explosivo. Este último fue el responsable de la formación de los domos traquíticos, y espesos y gruesos depósitos de pumita. Las formaciones más antiguas de este estratovolcán se datan de 0.51 Ma, 1.15 Ma y 1.24 Ma por Ferreira & Azevedo (1995).

5.1.2.2 El volcán Guilherme Moniz y el Macizo de la Serra do Morião

El Volcán de Guilherme Moniz es el más pequeño de la Isla y está localizado en la parte sur central de la Isla (Nunes, 2000). Corresponde a un edificio volcánico con una caldera alargada de dimensiones del orden de 4 km x 2.5 km. La caldera esta desmantelada por las vertientes N y E, y los bordes W y S corresponden a la Serra do Morião, donde se encuentra la altitud más elevada a 632 m. Dentro de la caldera se pueden observar formaciones recientes, tales como, las lavas procedentes de Pico do Algar do Carvão. Las laderas SW y S de la Serra do Morião, contienen conos secundarios instalados y alineados encima de fracturas tectónicas de dirección N-S (Zbyszewski et al. 1971).

Aunque la estructura volcánica se encuentra muy erosionada pueden identificarse numerosos domo traquíticos y centros eruptivos basálticos, dos conos surtseyanos, debido a erupciones producidas en aguas poco profundas y en mares, tales como el Monte Brasil y Ilhéu das Cabras, y finalmente ignimbritas de edades alrededor de 23.000 años (Self, 1973).

5.1.2.3 El complejo volcánico de Pico Alto

Se sitúa en la zona norte de la isla desde Lajes hasta Biscoitos ocupando una gran extensión de la isla. Presenta una altitud máxima de 808 m, correspondiente a Pico Alto, alberga varios centros eruptivos y su caldera fue invadida por flujos lávicos recientes (Zbyszewski et al. 1971). Los volcanes de Pico Alto y el Pico das Paredelhas son los responsables de las emisiones de materiales traquíticos que se dispersan por el lado N de la Isla Terceira. El Macizo de Pico Alto cuenta con un sistema geotérmico de alta entalpía en profundidad, según datos obtenidos en sondeos de hasta 1900 m de profundidad. Las temperaturas medidas revelaron una zona de convección, alcanzando temperaturas de 312 °C (Carvalho et al., 2013). El sistema geotérmico se manifiesta en superficie a través de un campo fumarólico en la cima de Pico Alto, conocido como Furnas do Enxofre, y que está asociado a una fractura de dirección ENE-WSW.

El volcán de Pico Alto está formado por una alternancia de productos piroclásticos y coladas lávicas de composición traquítica a panterítica. En su morfología dominan los domos y coladas lávicas asociadas. Es destacado por presentar una colada de obsidiana. La actividad explosiva del volcán está relacionada con las ignimbritas de Lajes (19.600 años) y las de São Mateus (18.600 años) según Shotton (1973) en França, (1993). Gran parte de los bordes del cráter están enterrados por domos y lavas traquíticas de edades inferiores a 19.000 años. Según Self (1973), las edades máximas de este volcán son del orden de 100.000 años y de 1.000 años para el vulcanismo más reciente.

5.1.2.4 El volcán de Cinco Picos, la Serra do Cume y la Serra de Ribeirinha

Estos sistemas se encuentran localizados en la parte Este de la Isla Terceira. Correspondientes a un estratovolcán de grandes dimensiones, que está muy erosionado, presentando una caldera llamada Cinco Picos, que tiene unos 7 km de diámetro aproximadamente, la cual, actualmente se encuentra invadida por lavas más recientes. Los vestigios de los bordes NE, corresponden a la Serra do Cume y al SW a la Serra de Ribeirinha. El volcán está formado por una alternancia de coladas lávicas y depósitos piroclásticos. Los conos de dentro de la caldera se disponen a lo largo de tres alineamientos tectónicos de dirección NW-SE, consiguiendo una altitud máxima de 482 m.

Un periodo de grandes explosiones fue responsable de los potentes depósitos de pumitas en coladas piroclásticas, que originaron ignimbritas de naturaleza traquítica. El volcán incluye las ignimbritas más importantes de la isla, ya que, son los que representan las edades más antiguas, entre 50.000 y 800.000 años.

5.1.2.5 Zona Basáltica Fisural (ZBF)

Esta parte cruza de N a S la parte central de la Isla Terceira, extendiéndose también del centro al E de la isla. La ZBF alberga el vulcanismo histórico del año 1761, que se dispersa por el SE de la isla. Self (1982) considera que la actividad fisural en el extremo NW de esta ZBF fue muy significativo durante los últimos 50.000 años. Al contrario de las otras unidades volcánicas descritas anteriormente, esta está dominada por un vulcanismo basáltico, generalmente de tipo hawaiano y estromboliano, que prevalece en la parte NW en los últimos millares de años. A parte cabe destacar dos episodios bastante recientes al este de la ZBF: Algar do Carvão datado en 2115 ± 115 B.P. (Zbyszewski et al. 1971) y el de la Fonte do Bastardo (Nunes, 2000).

Terceira se formó en su gran mayoría a partir de una erupción de naturaleza básica y predominantemente efusiva (França et al. 2003). El episodio eruptivo producido en 1998/2000, citado anteriormente, produjo además manifestaciones secundarias, tales como, fumarolas y emanaciones gaseosas difusas en los suelos de la isla (Ferreira, 1994; Cruz et al. 1999; Ferreira & Oskarsson, 1999; Baxter et al. 1999; Cruz & França 2006; Nunes et al. 2001).

5.2 CUEVAS VOLCÁNICAS DE TERCEIRA

El paisaje volcánico de la Isla Terceira queda bien reflejado en sus valles y montañas dominados por volcanes, cráteres y coladas lávicas, así como en las estructuras que se desarrollan bajo la superficie en el mundo subterráneo, las cavidades volcánicas.

Se conocen más de 270 cavidades subterráneas naturales en el archipiélago de las Azores, incluyendo tubos de lava, simas volcánicas y cuevas de erosión marina, de las cuales 69 se localizan en la Isla Terceira (Nunes et al. 2008) (Fig. 5.3). Todas ellas comprenden muchos kilómetros de túneles, extraordinarias formaciones geológicas, espeleotemas y una fauna y flora muy singular adaptada a vivir en este tipo de cuevas (Borges et al. 2010).

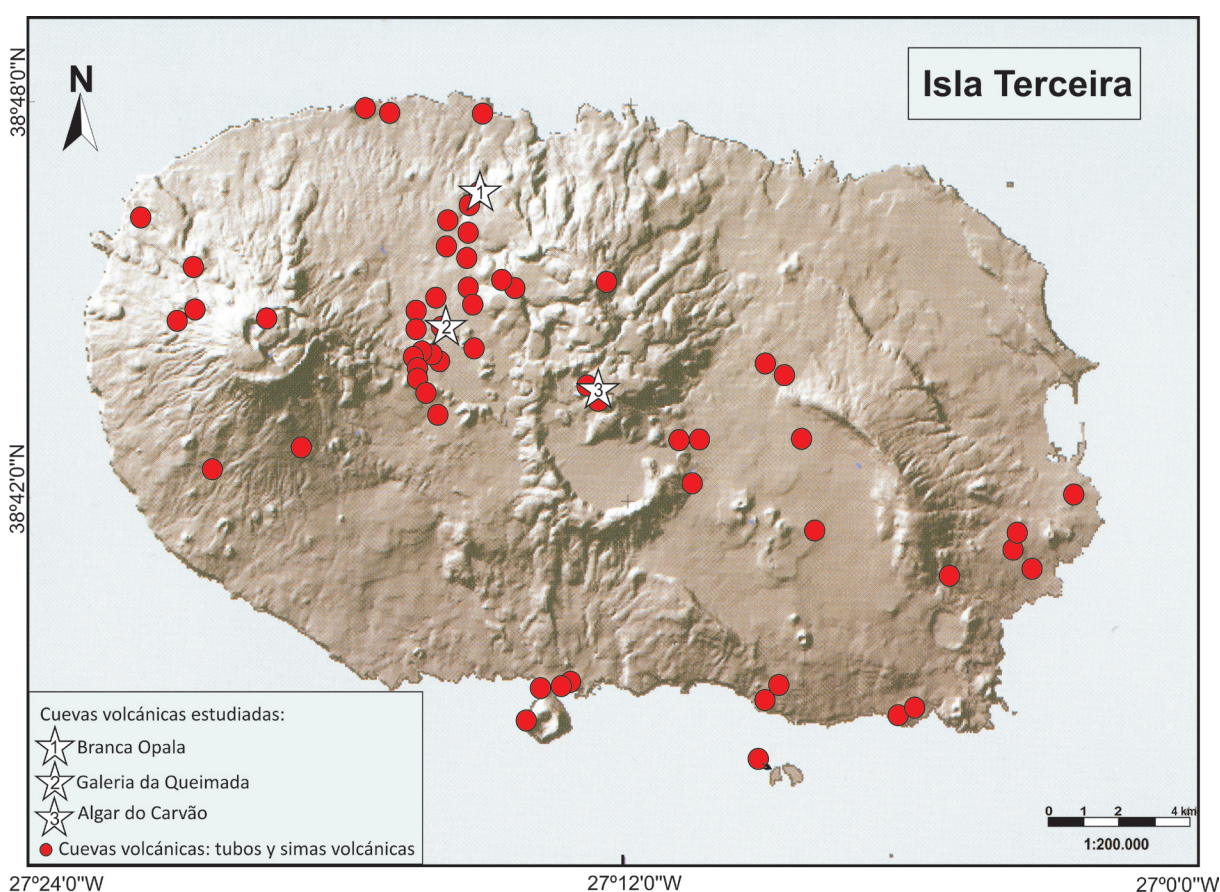


Fig. 5.3: Mapa de relieve de la Isla Terceira (Azores) donde se localizan las 69 cuevas volcánicas, y las cuevas estudiadas: (1) cueva de Branca Opala, (2) Galeria da Queimada y (3) Algar do Carvão (estrellas blancas) (modificado del Atlas dos Açores, Forjaz et al. 2004).

5.2.1 Tipos de cuevas volcánicas en la Isla Terceira

En Terceira se reconocen dos tipos principales de cavidades volcánicas: los tubos volcánicos y las simas volcánicas. Estas últimas también se conocen en las Islas Azores como "Algar".

Dentro de estas cuevas volcánicas podemos encontrar innumerables estructuras y formas, unas son primarias producidas por la misma erupción y enfriamiento de las lavas que las forman, y otras secundarias provocadas por procesos de la precipitación inorgánica/orgánica a partir de disoluciones acuosas (patinas de oxidación y espeleotemas), y sedimentación detrítica.

La formación de los tubos volcánicos y de las simas o chimeneas volcánicas es muy distinta y puede explicarse de la siguiente manera:

5.2.1.1 Tubos volcánicos

Los tubos de lava se forman a partir de flujos de lava que bajan por las laderas de los volcanes. Estos flujos de lava rellenan los barrancos de las laderas y a continuación se produce un enfriamiento de la superficie y paredes del flujo, formándose una corteza más o menos dura que permite que la lava caliente y más fluida siga circulando por dentro del conducto recién formado (Fig. 5.4a). Cuando el centro de erupción reduce las emisiones de lava, decrece el nivel del flujo lávico dentro del tubo e inmediatamente se forma un espacio vacío bajo la corteza endurecida anteriormente (Fig. 5.4b). Cuando se para la erupción volcánica y como resultado de todo el proceso descrito, queda el tubo volcánico completamente formado. Por último, el enfriamiento final puede provocar colapsos parciales del techo del tubo, produciendo ventanas que comunican con el exterior, llamadas "skylights". La flora coloniza los campos de lava y se concentra especialmente en las entradas de los tubos (Fig. 5.4c).

5.2.1.2 Simas volcánicas

Las simas volcánicas, generalmente corresponden a antiguas chimeneas o conductos volcánicos que están total o parcialmente vacíos y conservan más o menos la verticalidad.

La formación de estas singulares cavidades puede explicarse por esta sucesión de procesos: primero se produce una ascensión de magma por una serie de conductos de alimentación del volcán. La lava sale por el centro y por fisuras de erupción provocando diferentes oberturas: la boca principal de erupción y posibles aperturas a cotas más bajas de esta (Fig. 5.5a). Una reducción de las emisiones de magma desde las profundidades, pueden producir un drenaje lateral o en profundidad del magma, provocando un vaciamiento de los conductos de alimentación (Fig. 5.5b). Finalmente, se reduce la erupción volcánica hasta parar por completo dando lugar en ese momento a una cueva, llamada sima volcánica, con el respectivo enfriamiento y solidificación de las paredes de los conductos de alimentación y los flujos lávicos (Fig. 5.5c). Pueden suceder eventualmente colapsos en las paredes del conducto principal, incrementando de este modo su tamaño, y formando depósitos de gravedad. Por último la flora coloniza las paredes y la entrada de la cavidad (Fig. 5.5d).

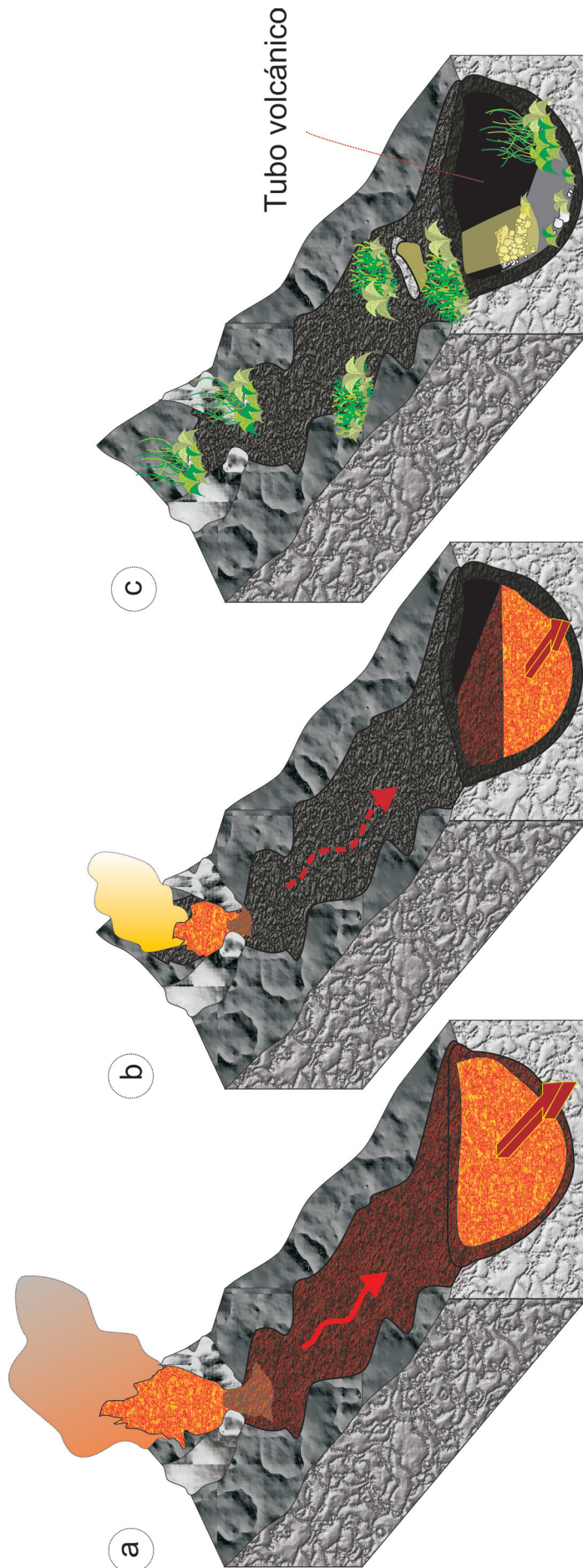


Fig. 5.4: Esquema simplificado de la formación de un tubo volcánico. (a) Flujo de lava descendiendo por la ladera del volcán, formación de una corteza más o menos endurecida por enfriamiento de la superficie del flujo; (b) Reducción de las emisiones de lava, y decrecimiento del nivel del flujo lávico, formándose un espacio vacío bajo la corteza; (c) Cese de la erupción y formación del tubo volcánico. Colapsos parciales de techo por la última fase de enfriamiento, producen "skylights". Colonización de las entradas del tubo y los alrededores por vegetación.

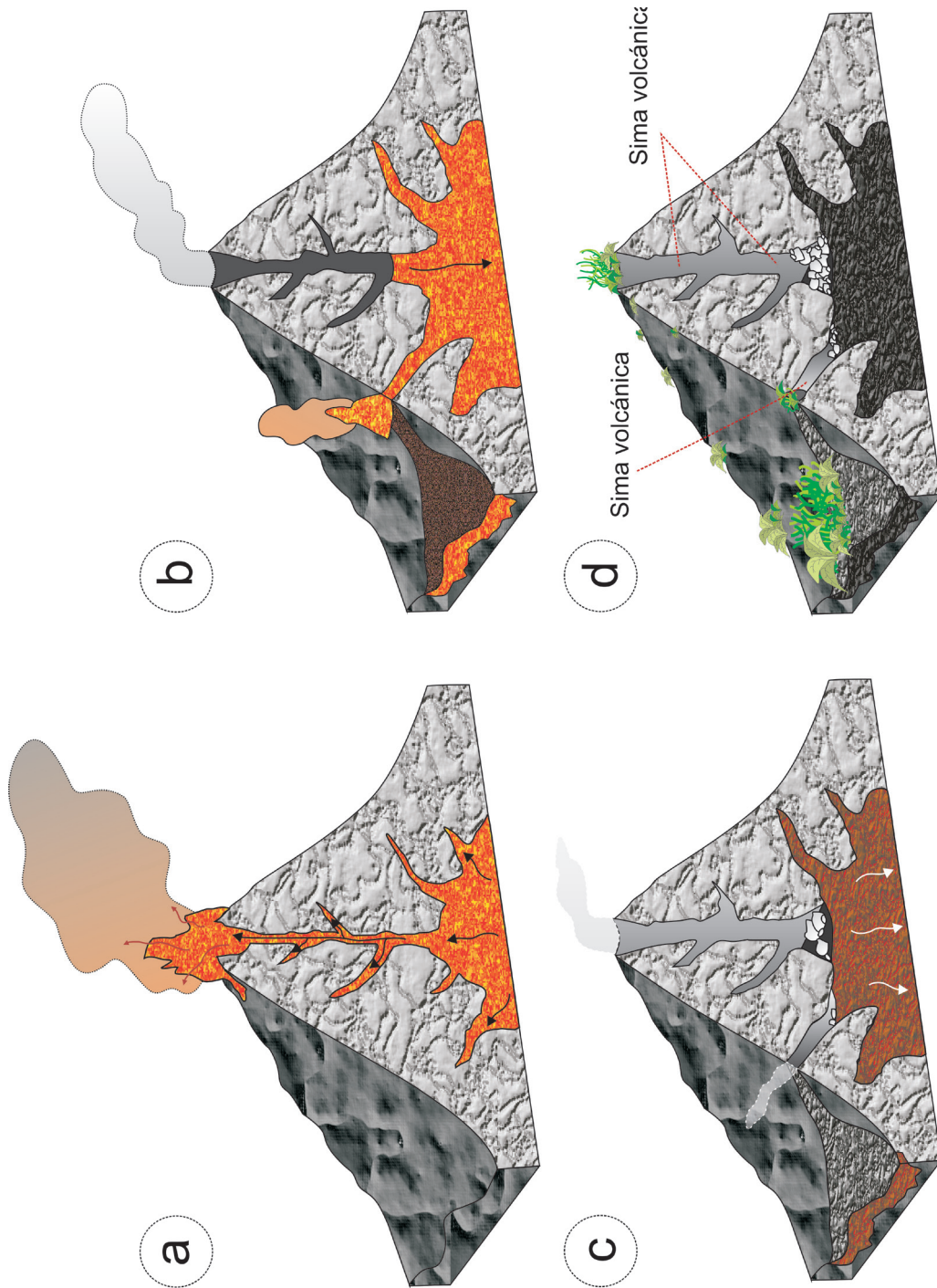


Fig. 5.5: Esquema simplificado de la formación de una sima volcánica; (a) Ascensión de magma por los conductos de alimentación del volcán. La lava sale por el centro (boca principal) y por fisuras de erupción laterales a cotas más bajas; (b) Reducción de las paredes de la erupción y enfriamiento y solidificación de las paredes de las oquedades; (c) Cese de la alimentación y colonización de las entradas del tubo y los alrededores por vegetación; (d) Formación de la sima volcánica. Colapsos parciales de las paredes por enfriamiento final y colonización de las entradas del tubo y los alrededores por vegetación.

CUEVAS VOLCÁNICAS ESTUDIADAS

6

6.1 CONTEXTO GEOGRÁFICO Y GEOLÓGICO

las cuevas volcánicas estudiadas son el tubo de lava de Branca Opala, la sima turística de Algar do Carvão y el tubo lávico de Galeria da Queimada.

El tubo de lava de Branca Opala se sitúa al NW de la isla, cerca de Biscoitos, y en la Zona Basáltica Fisural (Fig. 5.2). Está asociado a los flujos basálticos del episodio eruptivo del Sistema de Cavernícola Malha - Balcões - Chamusca, emitidos por el cono de escorias de Galiarte, y de edad inferior a 6600 años y B.P (Nunes et al. 2004). Estos flujos se superponen a las formaciones volcánicas del sistema de Pico Alto.

La sima turística de Algar do Carvão, está situada en la zona central de la isla, a unos 640 m sobre el nivel del mar, emplazada en los flujos de lava de Algar do Carvão dentro de la Zona Basáltica Fisural y cerca de la caldera de Guilherme Moniz (Nunes, 2000) (Fig. 5.2).

La gruta “Galeria da Queimada” está situada en la parte central de la isla. Es un tubo volcánico enclavado en una colada basáltica emitida por los conos de Picos Gordos en la Zona Basáltica Fisural (Fig. 5.2) (JC Nunes com. pers), y datada en 4480 ± 40 a. BP (Calvert et al. 2006).

6.2 CUEVAS CON ESPELEOTEMAS DE SÍLICE: BRANCA OPALA Y ALGAR DO CARVÃO

6.2.1 Introducción

Los espeleotemas de sílice son escasos y raros de encontrar habitualmente en cuevas, aunque se han observado en todo el mundo (Argentina, Australia, Islas Azores, España, Sri

Lanka, China, Italia, Kenia, Corea, Malasia, Nueva Zelanda, USA y Venezuela, entre otros; ver referencias en Hill & Forti (1997)). Por lo general se encuentran en cuevas formadas en rocas construidas por minerales silicatados, tales como rocas volcánicas (Webb & Finlayson, 1987; Forti, 2005; Bustillo et al., 2010; Daza et al., 2012; Daza & Bustillo, 2014; Miller et al. 2014), granitos (Webb & Finlayson, 1987; Vidal & Vaqueiro, 2007; Cioccale et al., 2008; Willems et al., 2002; Vidal et al., 2010), y cuarcitas o areniscas cuarcíticas (Aubrecht et al., 2008, 2012; Wray, 1999, 2011, 2013). La gran mayoría de espeleotemas de sílice se forman en cuevas de ambientes tropicales y/o climas calientes y húmedos, donde se suelen formar finos y pequeños recubrimientos botroidales o pequeños espeleotemas coraloides a partir de soluciones ricas en sílice derivadas de la alteración de los silicatos, incluso, a veces pueden llegar a formarse estalactitas o estalagmitas de pocos centímetros (Hill & Forti, 1997; Forti, 2005).

En las Islas Azores se han encontrado estalactitas, estalagmitas, y recubrimientos en la cueva Algar do Carvão, (Isla Terceira) y vermiculaciones de moonmilk de sílice (Cueva Torres; en la Isla de Pico; Forti, 2001, 2005) en tubos de lava de la Isla de Pico. En cambio, en la cueva Branca Opala no se encuentran este tipo de espeleotemas, debido a la falta de los procesos minerogénicos que los forman, tales como el goteo o el agua filtrada por fracturas.

6.2.2 *Branca Opala*



Estromatolitos opalinos botroidales debajo del nivel fósil de agua

6.2.2.1 Introducción

Estudios previos realizados en los espeleotemas de sílice en la entrada de Branca Opala (zona fótica), describieron que la estructura interna de estos era una alternancia de zonas compactas microlaminadas con zonas más porosas. En todas las muestras estudiadas se observaron morfologías filamentosas nanométricas, y por esta razón, estos espeleotemas se denominaron estromatolitos opalinos microbianos (Bustillo et al. 2010). Posteriormente Daza et al. (2012), realizaron un estudio a través de toda la cueva de Branca Opala, describiendo los abundantes estromatolitos opalinos y sus diferentes tipos distribuidos a lo largo de las paredes y techo de la gruta; Daza & Bustillo (2013) continuaron con el estudio detallado de todos los depósitos silíceos de dentro y fuera de la cueva, alternando además un estudio geoquímico. En este último trabajo se analiza la composición química en elementos mayores, menores y tierras raras con objeto de caracterizar los depósitos y definir mejor su ambiente de formación, intentando dilucidar un posible origen hidrotermal (Uysal, 2011).

Los estromatolitos opalinos de la cueva Branca Opala son morfológicamente muy similares a los “dolls” y “champignons” conocidos en la cueva Charles Brewer (Aubrecht et al. 2008), y que presentan también mucha actividad microbiana. No obstante, ni el tipo de roca madre (cueva Branca Opala: basalto; Cueva Charles Brewer: areniscas y cuarcitas), ni la estructura interna de los estromatolitos opalinos de la cueva Branca Opala se parecen a los descritos en la cueva Charles Brewer, de hecho, tienen estructuras mucho más complejas.

El artículo que se presenta a continuación describe en detalle el tubo lávico de Branca Opala, la distribución, composición y génesis de los estromatolitos opalinos, y la relación de los estromatolitos opalinos con sus depósitos silíceos asociados, tanto dentro como fuera de la cueva. Se discuten el origen y los principales factores de formación de los espeleotemas de sílice, abordando la posibilidad de una fuente hidrotermal para la precipitación de sílice tanto en los espeleotemas como en los depósitos circundantes. Dicho artículo supone un gran avance en el conocimiento de cómo los estromatolitos de sílice se forman en ambientes subterráneos, y da a conocer su peculiar ambiente de formación en un tubo lávico, estableciendo comparaciones con los otros depósitos de sílice encontrados dentro y fuera de la cueva.

6.2.2.2 Exceptional silica speleothems in a volcanic cave: A unique example of silicification and sub-aquatic opaline stromatolite formation (Terceira, Azores)

Exceptional silica speleothems in a volcanic cave: A unique example of silicification and sub-aquatic opaline stromatolite formation (Terceira, Azores)

RAQUEL DAZA BRUNET* and MARÍA ÁNGELES BUSTILLO REVUELTA†

*Departamento de Geología, Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSIC, Madrid 28006, Spain
(E-mail: raquel.daza@mncn.csic.es)

†Departamento de Geología, Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSIC, Madrid 28006, Spain
(E-mail: abustillo@mncn.csic.es)

Associate Editor – Bernhard Riegl

ABSTRACT

Silica stromatolites occur in a number of modern hydrothermal environments, but their formation in caves is very rare. The silica stromatolitic speleothems of the Branca Opala cave (Terceira Island, Azores), however, provide an excellent opportunity for their study. These formations may be analogous to ancient silica stromatolites seen around the world. Petrographic, mineralogical and geochemical analyses were undertaken on the silica speleothems of the above cave, and on the silica-tufa deposits outside it, with the aim of understanding their genesis. The possible hydrothermal origin of their silica is discussed. X-ray diffraction analyses showed opal-A to be the sole silica phase. Negligible ordering of this opal-A showed ageing to be insignificant, as expected for recent silica deposits. Most of the silica speleothems examined were definable as sub-aquatic opaline stromatolites that are not currently growing. Optical microscopy clearly revealed a lower microlaminated, an intermediate and an upper microlaminated zone within the stromatolites. Stromatolite types (I, II and III) were classified with respect to their internal structure and distribution throughout the cave. Scanning electron microscopy showed silicified bacterial filaments within the stromatolites, the silicified plant remains and the silica-tufa deposits. Bacteria therefore played a major role in the precipitation of the opal-A. Plasma emission/mass spectrometry showed major, minor and rare earth elements to be present in only small quantities. The rare earth elements were mainly hosted within volcanic grains. Rapid silica precipitation from highly super-saturated water would explain the intense silicification of the plant remains found inside and outside the cave. The opaline stromatolites, the silica-tufa deposits and the above-mentioned intense general silicification suggest a local hydrothermal source for the silica. Indeed, these deposits strongly resemble plant-rich silica sinter associated with low-temperature hot spring deposits that include bacterial filaments. However, no geochemical signals that might indicate a hydrothermal origin could be found.

Keywords Bacterial activity, geochemistry, opal, silica-tufa, stromatolitic speleothems.

INTRODUCTION

Silica speleothems are only rarely found in caves, although they do occur all over the world [Argentina, Australia, the Azores Islands, Spain, Sri Lanka, China, Italy, Kenya, Korea, Malaysia, New Zealand, the USA and Venezuela, among others; see references in Hill & Forti (1997)]; they mainly occur in caves in siliceous material such as basalt (Webb & Finlayson, 1987), volcanic rock (Forti, 2005; Bustillo *et al.*, 2010; Daza *et al.*, 2012), granite (Webb & Finlayson, 1987; Willems *et al.*, 2002; Vidal & Vaqueiro, 2007; Cioccale *et al.*, 2008; Vidal *et al.*, 2010), quartzite or sandstone (Wray, 1999, 2011, 2013; Aubrecht *et al.*, 2008, 2012). Almost all silica speleothems are formed in tropical and/or humid warm climates, where silica-rich solutions arising from the alteration of silicates commonly form thin coralloidal or botryoidal coatings, and sometimes even stalactites, stalagmites or flowstones (Hill & Forti, 1997; Forti, 2005).

In the Azores Islands, stalactites, stalagmites, flowstones (Algar do Carvão cave, Terceira Island) and silica moonmilk vermiculations (Torres Cave, Pico Island; Forti, 2001, 2005) are found in lava tubes and magmatic chamber caves. Such speleothems are not found in the Branca Opala cave; dripping water or water flowing through cracks – a requirement for their genesis – is not present. Earlier studies performed on the siliceous speleothems at the Branca Opala cave entrance (photic zone), described their internal structure as an alternation of microlaminated compact zones with more porous zones. These speleothems were interpreted as microbial opaline stromatolites, as revealed by the presence of nanometric filamentous morphologies (Bustillo *et al.*, 2010). A later study described large numbers of opaline stromatolites inside the cave, with different types distributed over the cave walls and ceiling (Daza *et al.*, 2012). The existence of stromatolitic speleothems in carbonate settings is now largely accepted (Taboroši, 2006), but few references exist regarding silica speleothems. The predominantly microbial origin of some silica speleothems has been recognized by several authors (e.g. Forti, 1994; Léveillé *et al.*, 2000; Willems *et al.*, 2002; Aubrecht *et al.*, 2008, 2012), with some noting the existence of filamentous bacteria, e.g. Willems *et al.* (2002) for the silica speleothems of Mezesse cave in southern Cameroon, and Aubrecht *et al.* (2008) for those of the Charles Brewer cave in Venezuela.

The opaline stromatolites of the Branca Opala cave are morphologically similar to speleothems

known as ‘dolls’ and ‘champignons’ in the Charles Brewer cave (Aubrecht *et al.*, 2008) and were also formed by several types of microbes. Nevertheless, neither the type of host rock (basalt) nor the internal structure of the opaline stromatolites of the Branca Opala cave resembles those of the Charles Brewer cave: indeed, they have rather more complex morphologies.

Siliceous stromatolites are rarely found in sedimentary environments and have mainly been related to hydrothermal environments such as geysers, hot springs and lakes/pools influenced by intermittent hydrothermal activity (Jones *et al.*, 1997, 2005; Konhauser *et al.*, 2001; Handley *et al.*, 2005, 2008; Schinteie *et al.*, 2007; Canggemi *et al.*, 2010; Pepe-Rannek *et al.*, 2012). Some siliceous stromatolites show the signs of microbial activity, such as microbial mats, biofilms and mucus (exopolymers) (Jones *et al.*, 2005; Handley *et al.*, 2008), cyanobacteria (e.g. Pepe-Rannek *et al.*, 2012), stromatolitic microfacies colonized by bacilli, diatoms and coccoidal algae (e.g. Schinteie *et al.*, 2007), and bacterial filaments (e.g. Jones *et al.*, 2005). Such stromatolites are found under water, emerging only at the water–air interface. Generally, siliceous stromatolites are thought to form only where there is sunshine, and where the depth of the water column, temperature and pH permit the growth of bacterial mats (e.g. Petryshyn & Corsetti, 2011).

The present work describes the opaline speleothems and associated siliceous deposits inside and outside the Branca Opala cave, with the aim of advancing current understanding of how silica stromatolitic speleothems form in subterranean environments, and of understanding their particular formation environment via comparison with other silica speleothems and deposits in the proximity of the cave. A possible hydrothermal source of the silica for these speleothems and surrounding deposits is discussed.

GEOLOGICAL SETTING

The Azores Islands lie in the North Atlantic Ocean about 1600 km west of Lisbon, Portugal. The archipelago comprises nine volcanic islands that fall into three main groups: the Flores and Corvo group to the west; the Graciosa, Terceira, São Jorge, Pico and Faial group in the centre; and São Miguel, Santa Maria and the Formigas Reef group to the east. These islands extend in a north-west/south-east direction for more than 600 km along the Azores-Gibraltar fault

(Fig. 1A). The islands were created by lava flows from the ocean floor at the conjunction of three tectonic plates (Navarro *et al.*, 2009), i.e. the Eurasian plate to the north-east, the North American plate to north-west and the African plate to the south.

The Branca Opala cave, near Biscoitos, is located in the north-west of Terceira Island (Fig. 1B). Terceira comprises four polygenetic volcanic systems (Pico Alto, Santa Bárbara, Guilherme Moniz and Cinco Picos) and a Basaltic Fissural Zone that, over the last 50 000 years, was most active in the north-west (Nunes, 2000, 2004; França *et al.*, 2003). The four volcanic systems developed along a prominent north-west/south-east oriented fissure zone that transects the island and is part of the expression of the Terceira Rift (Self & Gunn, 1976). Vogt & Jung (2004) argue that this rift is the world's slowest spreading plate boundary. The exposed rocks on Terceira are all of Late Pleistocene and Holocene age (Calvert *et al.*, 2006). The Branca Opala cave is located in the Basaltic Fissural Zone (Fig. 1B) in a basaltic flow of the eruptive episode of the Cavernícola Malha – Balcões – Chamusca System (<7130 years). The Basaltic Fissural Zone is home to the most recent activity on the island: the eruption of hawaiite lava in 1761 (Fig. 1B; Self & Gunn, 1976).

THE BRANCA OPALA CAVE AND ITS DEPOSITS

The Branca Opala cave, a lava tube some 99 m long, 0.7 to 5 m high and 1.6 to 10 m wide, is

slightly inclined from the southern (5 m high, 10 m wide) towards the northern (<1 m high, 2 m wide) entrance, and has a skylight a few metres from the former (Fig. 2). Field observations showed three main types of siliceous deposit to be present (all inside the cave): opaline stromatolitic speleothems, deposits formed by plant remains mixed with volcanoclastic sediments and volcanoclastic sediments (Fig. 3A). Silica-tufa deposits are present outside the cave in an area known as the Ribeira da Biscoitos.

Opaline stromatolites

These deposits grew directly on the volcanic rock or other cave deposits, such as plant remains, collapse breccias (Fig. 3A) and volcanoclastic sediments. These sediments are beige and brown in colour, and their exterior morphology ranges from low-relief, cloud-like mounds to bulbous, botryoidal masses of linked domes (Fig. 3A to C); their interior shows accretionary laminated and layered structures. These stromatolites range from 1 to 12 cm in height, and have a diameter of 3 to 15 cm. The size of the stromatolites decreases from the cave centre towards the two entrances. Those with botryoidal morphologies are found mainly on the walls, but always beneath a horizontal line (a fossil water level; Figs 2, 3B and 3C). This water level can be followed throughout the cave (Figs 2, 3B and 3C). The botryoidal stromatolites are smaller just beneath the water mark, and increase in size downwards (Figs 2B.2, 2B.4 and 3C). Stromatolites with cloud/bulbous morphologies are seen mainly on the ceiling and on certain parts of the

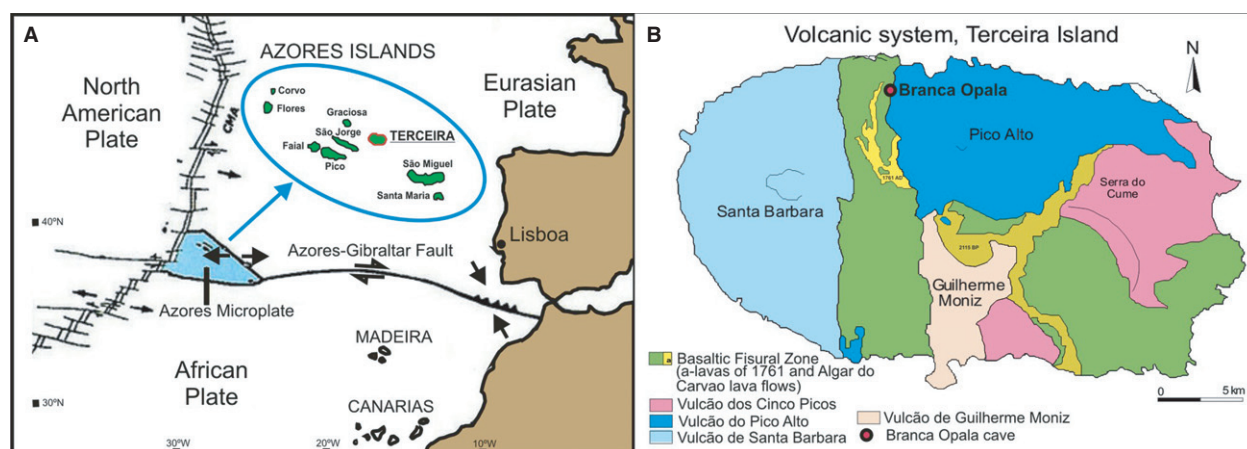


Fig. 1. Location of the Branca Opala cave on Terceira Island (Azores). Modified from Nunes (2004).

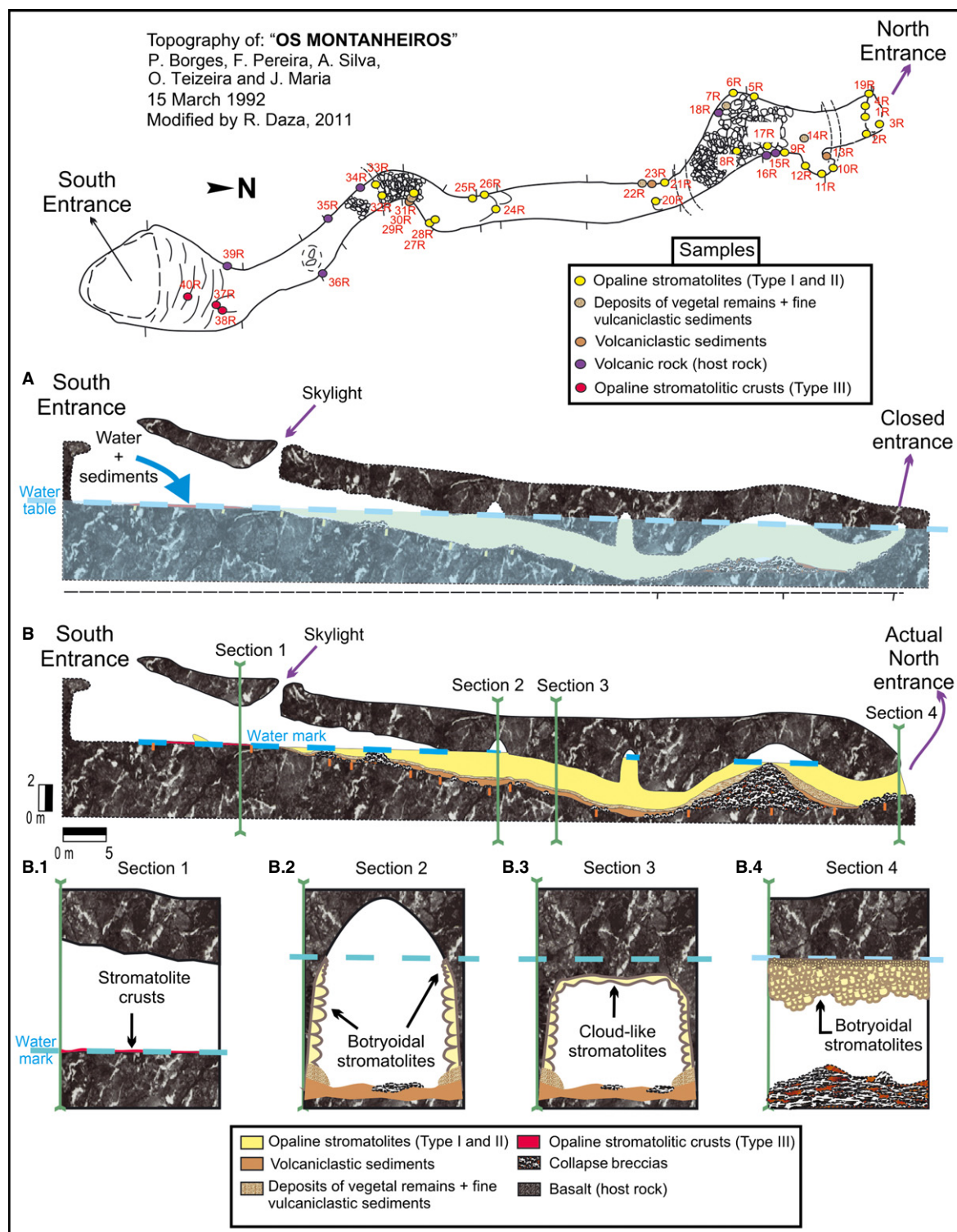


Fig. 2. Topography of the Branca Opala cave and location of sampling points. Modified from 'Os Montanheseiros' SBE: P. Borges, F. Pereira, A. Silva, O. Teixeira and J. Maria (15 March 1992): (A) Cave profile for when the cave was flooded and the northern entrance closed. (B) Current cave profile showing the distribution of the speleothems and siliceous deposits. (B.1) Relation between type III stromatolites (stromatolitic crust) and the fossil water mark. (B.2) Relation between the type I botryoidal stromatolites (found throughout the cave) and the fossil water mark. These stromatolites are smallest just beneath the water mark and increase in size downwards. (B.3) Distribution of cloud-like and botryoidal forms in a once totally flooded section. (B.4) The botryoidal stromatolites near the northern entrance are smaller just beneath the water level, and increase in size downwards.

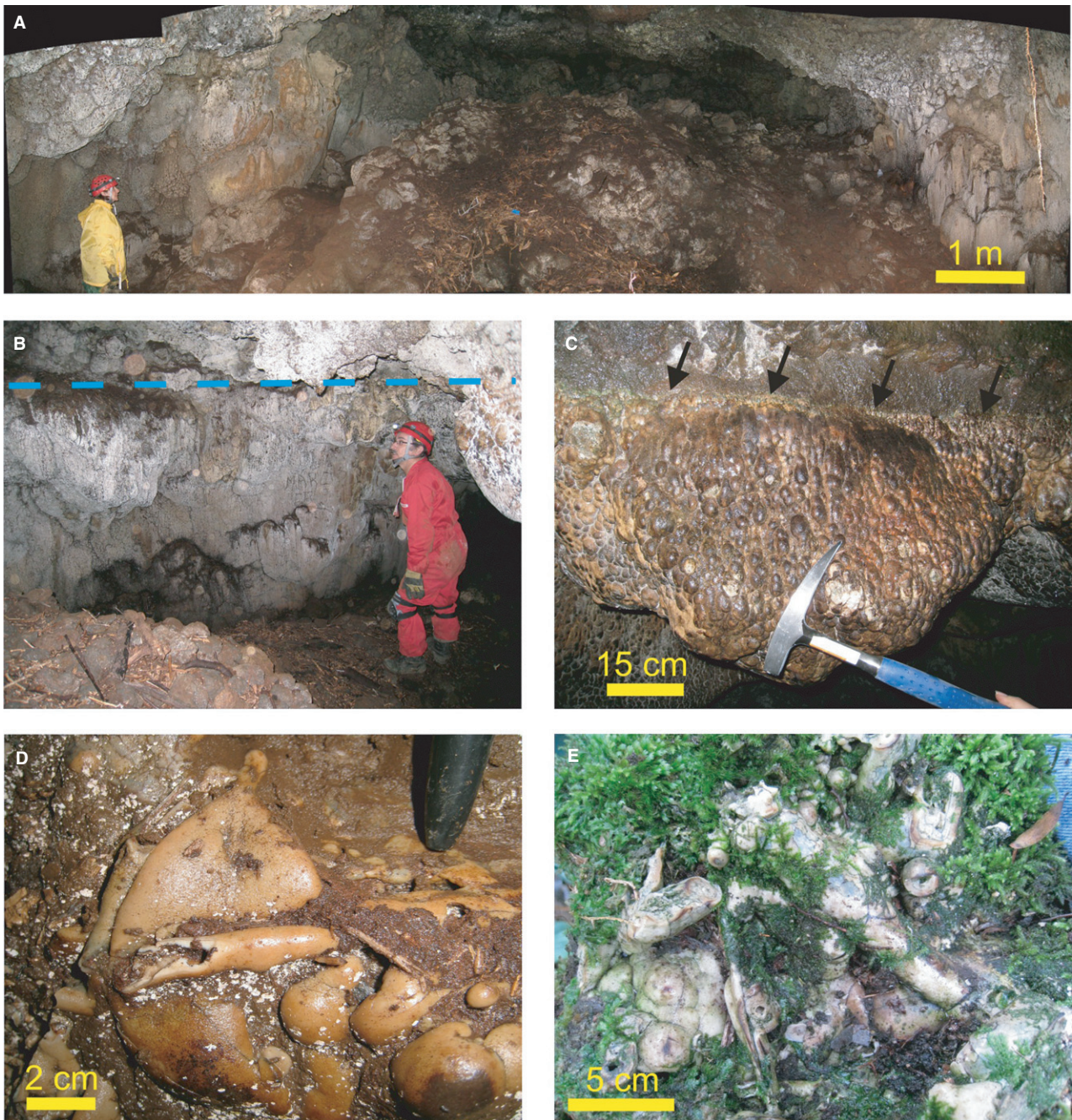


Fig. 3. Field photographs of siliceous deposits inside and outside the cave. (A) General view of a large room in the lava tube. Opaline stromatolites cover the walls. Debris of volcaniclastic rocks mixed with plant remains and fine volcaniclastic sediments are found at the centre. (B) Botryoidal and cloud-shaped stromatolites on the walls and ceiling of the cave. Person for scale is *ca* 1.8 m tall. (C) Close-up of the botryoidal stromatolites, showing the horizontal water mark (black arrows). (D) Silicified leaves, twigs and botryoidal stromatolites stuck to the walls mixed with fine volcaniclastic sediments. (E) Silica-tufa deposits. Detail of silicified twigs with silica coatings in the Ribeira da Biscoitos area.

walls. Specimens with botryoidal shapes and cloud-like morphologies sometimes co-occur (Fig. 2B.3). Thin stromatolitic crusts (1 to 2 cm)

are seen at the southern entrance of the cave (Fig. 2B and B.1). Silicified plant remains are found between the stromatolites.

Deposits formed by plant remains mixed with volcanoclastic sediments

More recent (non-silicified) and older (partially to totally silicified) accumulations of plant material can be seen in the cave. The latter are mainly found stuck to the walls, reaching up to 20 cm in depth (Figs 2B, 2B.2, 2B.3, 3B and 3D), but are also seen on wall projections and in some places on the cave ceiling; some have opaline stromatolitic coatings. The most common types of plant remains are fragments of leaves, wood from trunks, twigs and roots (Fig. 3D). Both the recent and older plant material was transported into the cave by flowing water.

Volcanoclastic rocks and sediments

These sediments consist of two types of deposit: (i) autochthonous breccias (coarse fraction >6.4 cm) from the collapse of the lava tube ceiling (Fig. 2B); and (ii) allochthonous volcanoclastic sediments of variable size (mud to gravel) transported into the cave by flowing water (the sediments of smallest size were probably deposited by settling; Fig. 3A). These are found throughout the cave, mainly on the floor. Large accumulations of breccias from the collapsed roof and coarse volcanoclastic fragments are found in two rooms within the cave (Fig. 3A and B); these formed before the silica speleothems. Very fine volcanic sediments cover much of the surface of the opaline stromatolites (Fig. 3B) and may also fill their interior porosity, as well as the porosity between volcanic blocks. In many cases, these fine sediments consist of a mixture of tiny volcanic rock fragments and opaline mud (here used as a descriptive term only with no genetic involvement implied, and referring to amorphous silica particles mainly <10 µm in diameter, plus their aggregates).

Silica-tufa deposits

These deposits, a mixture of silicified plant remains (trunks and twigs, roots, moss and lichens), volcanic clasts and iron oxides/hydroxides, are found in the surroundings of the cave in the Ribeira da Biscoitos area. Each of the above components is covered by compact or porous laminated silica coatings (Fig. 3E). The volcanic clasts (basalts) are of variable size; some show a reddish colouration, a consequence of alteration processes.

MATERIALS AND METHODS

Various types of opaline stromatolite, silicified plant remains, fine volcanoclastic sediments, volcanic host rock and silica-tufa from the Branca Opala cave, and nearby in the Ribeira da Biscoitos area, were sampled. Only a limited number of speleothem samples were collected to avoid excessive damage to the decoration of the cave.

The mineralogical composition of the samples was determined by standard optical microscopy and X-ray diffraction (XRD) analysis. Powder XRD patterns were obtained using pressed powder mounts employing a Philips semi-automatic PW 1710 diffractor producing monochromatized CuK α radiation (Panalytical, Almelo, Overijssel, The Netherlands). The oriented aggregates technique was used to study very fine sediments. Minus-2-micron fractions were mounted on glass microscope slides, saturated with glycol and heated to 450°C to generate diffraction data.

Transmitted-light microscopy was used for basic petrological analyses and microstructure description. Thin sections of representative parts of each sample were examined under polarized light. Some parts of the stromatolites were poorly lithified despite their silicification; thin sections were therefore taken from epoxy-impregnated samples.

Small fractured samples of the collected material were mounted on stubs and coated with a layer of gold for observation using a FEI INSPECT scanning electron microscope (SEM; FEI, Hillsboro, OR, USA) (30 kV, distance 10 mm, high vacuum) equipped with secondary electron and backscatter detectors and an Oxford ANALYTICAL-INCA X-ray energy dispersive system (EDX; Oxford Instruments, Abingdon, Oxfordshire, UK). Precise aluminium and silicon determinations were obtained by SEM using a FEI QUANTA 200 machine equipped with a wavelength dispersive spectrometer (WDS).

Geochemical analyses of whole-rock powder for major, minor and rare earth elements (REE) were performed at Acme Analytical Laboratories (Vancouver, Canada) using inductively coupled emission spectrometry (ICP-ES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Classical whole-rock analyses were performed using a lithium borate fusion and dilute acid digestion of 0.2 g samples. Loss on ignition (LOI) was determined by weight difference after ignition at 1000°C at the same laboratories. The analytical methods employed and their detection limits can be found at <http://www.acmelab.com>.

MINERALOGICAL AND BULK CHEMICAL COMPOSITIONS

X-ray diffraction

Powder XRD analysis of the silica deposits returned broad scattering with a prominent 15 to 30°2 θ band, and a maximum centred around 22°2 θ (*ca* 4 Å), corresponding to opal-A (SiO₂·nH₂O) (Jones & Segnit, 1971). Within this band, no peaks of around 4.04, 4.09 or 4.30 Å were observed; such peaks would have indicated the beginning of opal-C, opal-CT or quartz formation. The width of the 22°2 θ band at half height (FWHM) determined the opal-A disorder (Herdianita *et al.*, 2000). The opal-A of the lower zone of the stromatolites was more ordered (FWHM around 7.84°2 θ) than that of the outer zone (FWHM around 8.00°2 θ). Less ordered opal-A was found in the silica-tufa deposits from outside the cave (FWHM around 8.56°2 θ).

Opaline stromatolites

Opal-A was found to be the dominant component (80 to 100%). Sporadically, feldspars and pyroxenes were found as accessories (5 to 10%). These minerals came from the fine volcanic grains trapped inside the stromatolites.

Deposits formed by plant remains mixed with volcanoclastic sediments

The proportion of opal-A and other minerals varied depending on the amount of silicified plant remains and the detritus content within the deposits. Opal-A values reached up to 70%; the rest was formed of feldspars (up to 20%) and pyroxenes (up to 10%).

Fine volcanoclastic sediments

These sediments consisted mainly of feldspars (30 to 80%) and pyroxenes (10 to 45%) mixed with opal-A (5 to 25%), and iron oxides/hydroxides (5%), such as hematite and goethite. Clays (kaolinite and illite), which are not generally observed in oriented aggregates, were found in two samples (5 to 10%). Material <15 μ m was very rich in opal-A, mixed, in some cases with some allophone and/or amorphous iron oxides/hydroxides.

Silica-tufa deposits

The silica-tufa deposits consisted of opal-A (40 to 90%), feldspars (10 to 35%) and, in some samples, pyroxenes (5 to 25%).

Geochemistry

Major elements

The opaline stromatolites were rich in silica (87 to 89% SiO₂) accompanied by variable proportions of Al₂O₃ (0.2 to 1.1%), Fe₂O₃ (0.1 to 0.5%), MgO (0.3 to 0.8%), CaO (0.2 to 0.4%), Na₂O (\leq 0.2%), K₂O (\leq 0.2%), TiO₂ (\leq 0.1%), P₂O₅ (\leq 0.05%) and MnO (\leq 0.04%). The upper part of the stromatolites was slightly richer in silica (88.6 \pm 0.40% compared with the lower part 87.39 \pm 1.08%). Wavelength dispersive spectrometer (WDS) analysis of the stromatolite laminae revealed some Al in the opal-A structure (0.57 \pm 0.20% atomic weight). Laminae with brown colouration showed higher aluminium concentrations (Si/Al atomic ratio 77.98 \pm 22.48) than did beige laminae (Si/Al atomic ratio 100.36 \pm 33.12). The remaining major elements (and some of the Al) detected in total whole-rock analysis must have come from mineralogical or biological impurities trapped inside the stromatolites.

The fine volcanoclastic sediments returned comparatively high values for all major elements: SiO₂ 39 to 49%, Al₂O₃ 15 to 16%, Fe₂O₃ ~ 8%, MgO 1.2 to 1.4%, CaO 1.9 to 2.3%, Na₂O 2.6 to 3.2%, K₂O 1.6 to 1.9%, TiO₂ 1.2 to 1.5%, P₂O₅ 0.6 to 0.8% and MnO 0.4 to 0.8%, a consequence of their high feldspar and pyroxene contents. The high iron content was also due to the presence of independent iron oxides/hydroxides.

The silica-tufa deposits returned highly variable amounts of silica (64 to 84%). The bulk composition depended on the degree of silicification of the plant remains and the quantity of intermixed volcanoclastic sediments.

Minor elements

For all of the samples studied, the minor element correlation matrix showed the majority of the elements analysed (Ba, Co, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, Zr and Y) to be strongly and positively correlated with Al₂O₃% (correlation coefficients $>+0.90$), and negatively with SiO₂% (>-0.84). Therefore, the minor elements detected mainly form part of the fine volcanoclastic deposits; the opal-A has only a slight influence on their content. The correlation matrix for the stromatolites showed strong correlations between the percentage of Al₂O₃ and all minor elements except for U (correlation coefficient \leq 0.53), and Sn and W (below the detection limit).

Rare earth elements

The REE distribution patterns for the silica deposits were relatively flat and parallel (Fig. 4A and B). An influence of the volcanoclastic fragments on the REE concentrations was clearly observed. The percentage of Al_2O_3 and total REE ($\sum\text{REE}$) were positively and linearly correlated (correlation coefficient +0.98 for all the samples; +0.97 for the stromatolites, and +0.99 for the silica-tufa deposits). The correlation between percentage K_2O and REE ($\sum\text{REE}$) was +0.83 for the stromatolites and +0.98 for the silica-tufa deposits. The correlation coefficients for percentage SiO_2 and REE ($\sum\text{REE}$) in the stromatolites and silica-tufa deposits were negative (−0.81 and −0.95, respectively). These correlations indicate that opal-A does not contribute to the REE content of the samples.

The enrichment of light elements compared to heavy elements was quantified by the $\text{La}_{(\text{N})}/\text{Yb}_{(\text{N})}$ ratio (Rollinson, 1993). The fine volcanoclastic deposits returned values of between 1.23 and 1.30, the silica-tufa deposits 1.01 to 1.33, the silicified plants remains and fine grain volcanoclastic sediments 1.10 to 1.24, and the stromatolites generally in the 1.03 to 1.73 range. The upper zone of the stromatolites returned higher values (1.42 to 1.73) than the lower zone (1.12 to 1.44). Europium and Cerium anomalies were quantified using the geometric mean recommended by Taylor & McLennan (1985) ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_{(\text{N})}/[\text{Sm}_{(\text{N})}]\cdot[\text{Gd}_{(\text{N})}]$) and ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = \text{Ce}_{(\text{N})}/[\text{La}_{(\text{N})}]\cdot[\text{Nd}_{(\text{N})}]$). The fine volcanoclastic sediments showed relatively flat distribution patterns with a positive anomaly for Ce (Ce/Ce^* , between 1.45 and 1.60). This positive anomaly was also recorded for the silica-tufa deposits (Ce/Ce^* , between 1.26 and 2.23; Fig. 4B), the

stromatolites [Ce/Ce^* between 1.0 and 2.41 (Fig. 4A), with lower values (1.00 to 1.34) in the upper zone than in the lower zone (1.46 to 2.40)], and in the deposits formed from plant remains and fine volcanoclastic sediments (Ce/Ce^* 1.59 to 2.39). The stromatolites showed negative Eu anomalies (Eu/Eu^* 0.71 to 0.96; Fig. 4A). All other deposits showed positive Eu anomalies (Fig. 4B): the silica-tufa deposits showed the strongest (Eu/Eu^* 1.42 to 1.77), while those of the fine volcanoclastic sediments were insignificant (Eu/Eu^* 1 to 1.05).

STROMATOLITES: MORPHOLOGY AND STRUCTURE

Macroscale

The stromatolites are commonly covered by a hard, dark brown, exterior husk (EH) some 0.5 mm thick (Fig. 5A). When this EH is missing, the exterior surface is rough, with furrows and ridges. Fine volcanoclastic sediments cover this irregular surface. Completely silicified plant remains (frequently twigs) are commonly entombed within the stromatolites.

At first sight, three major growth layers can be differentiated in sections parallel to the maximum growth axis, perpendicular to the substrate (Fig. 5B): a lower microlaminated zone (LMZ; 0.5 to 1 cm thick) on the substrate, consisting of dense silica laminae (Fig. 5B); an unlaminated intermediate zone (IZ; 1 to 10 cm thick) with spheroidal and fan-like structures and porosities [sometimes filled with fine volcanoclastic sediments (Fig. 5B)]; and an upper microlaminated

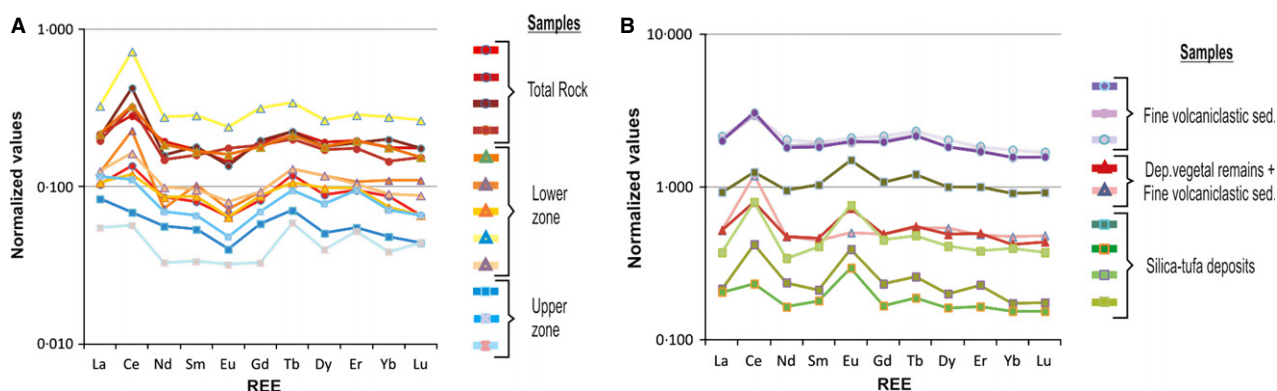


Fig. 4. Distribution of the rare earth elements in the deposits: (A) Opaline stromatolites. (B) Other deposits: fine volcanoclastic sediments, silicified plant remains mixed with fine volcanoclastic sediments, and silica-tufa deposits. Normalized values versus NASC, data from Gromet *et al.* (1984).

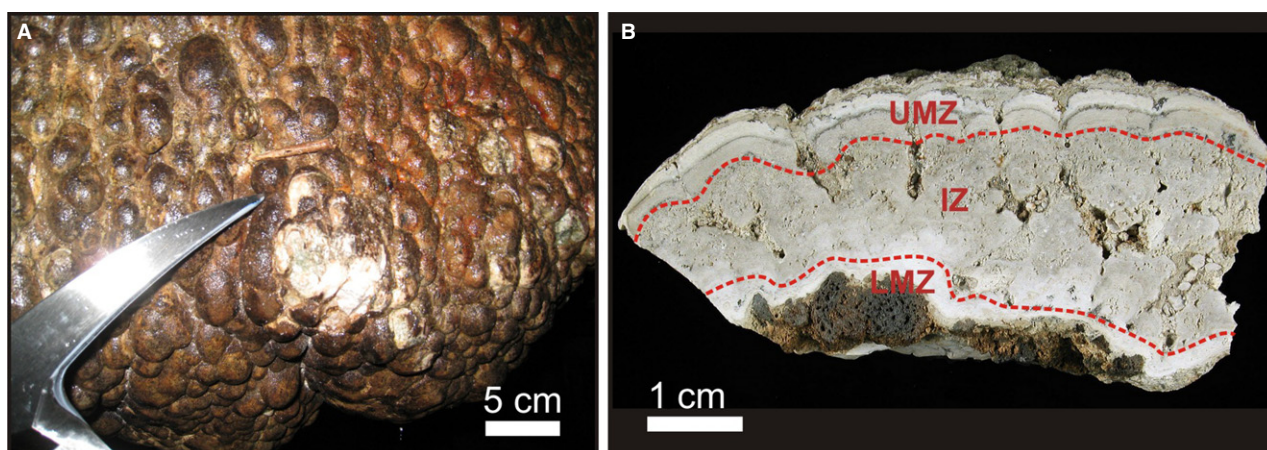


Fig. 5. Opaline stromatolites. (A) Field photograph showing the hard and dark brown exterior husk (EH). (B) Cross-section perpendicular to the substrate showing the lower microlaminated zone (LMZ), intermediate zone (IZ) and upper microlaminated zone (UMZ).

zone (UMZ; 0.5 to 1 cm thick) with compact microlaminations similar to those seen in the LMZ (Fig. 5B).

Microscale

In thin section, the opaline stromatolites consist of dense semi-opaque opaline silica (Figs 6, 7 and 8). Major growth layers show various contacts. The contact between the LMZ and the IZ is sharp (Figs 6A, 6B.5, 8A and 8B.1), whereas that between the IZ and UMZ is commonly gradational, with diffuse lamination and discontinuities between the top of the IZ and the lower part of the UMZ (Figs 6A, 6B.2, 8A, 8B.2 and 8B.3) where the discontinuities are less numerous and the lamination more clearly defined. Where the lamination is well-defined, the UMZ is clearly visible (Figs 6A and 8B.3).

Microlaminations of the LMZ and UMZ are very continuous (Figs 6B.5, 6B.6 and 8B.1), but those of the latter are always more diffuse (Fig. 6B.2) than those of the former. The first LMZ microlaminations mimic the relief of the volcanic host rock (Figs 6A, 6B.6, 7A, 7B, 8A and 8B.1) or the accumulations of small, lenticular, fine volcaniclastic sediments covering the host rock (Fig. 6A and 6B.6). The IZ shows globular, spheroidal, clotted and fan morphologies juxtaposed to build larger fans or arborescent growths (1 to 5 mm in height; Figs 6A, 6B.3, 7A and 7B). In the stromatolitic crusts in and around the southern entrance, the IZ is generally missing. The EH is formed by iron oxides/hydroxides (Figs 6B.1 and 8B.3), fine volcanic

fragments and square-like opaque minerals (possibly pyrite sections) that appear locally at the base of this layer. Three general types of stromatolite (I to III) were defined according to variations in their thickness, internal structures, micromorphologies and distribution throughout the cave.

Type I

Found throughout the cave (Fig. 2B). The LMZ is 1 to 5 mm thick and shows very fine, flat-wavy, beige and dark brown laminae (Fig. 6A and 6B.6). The darker laminae may represent larger accumulations of opaline mud (Fig. 6B.6, black arrows). The flat-wavy lamination of the base progresses upwards to a pseudo-columnar or dome-shaped zone [following the terminology of Walter *et al.* (1976); Fig. 6A and 6B.5]. A microlaminated columnar zone (MCZ; 2 to 4 mm thick) is seen in the LMZ (Fig. 6A and 6B.4). In transverse sections, the MCZ shows spheroidal structures.

The intermediate zone (IZ; 1.5 to 2.5 cm thick) shows varying texture. The base (1 cm thick) has alveolar and arborescent morphologies and is partially porous (Fig. 6A and 6B.3). The porosity is partially or totally filled with a brown deposit formed by opaline mud. The top (1 to 0.5 cm thick) shows diffuse and discontinuous laminae (Fig. 6A and 6B.2).

The upper microlaminated zone (UMZ; 3 to 4 mm thick) shows parallel, diffuse and poorly defined, beige and dark brown opaline laminae (Fig. 6B.2). Two orders of stromatolitic growth patterns can be seen in the LMZ and UMZ: intermediate growth layers and minor growth

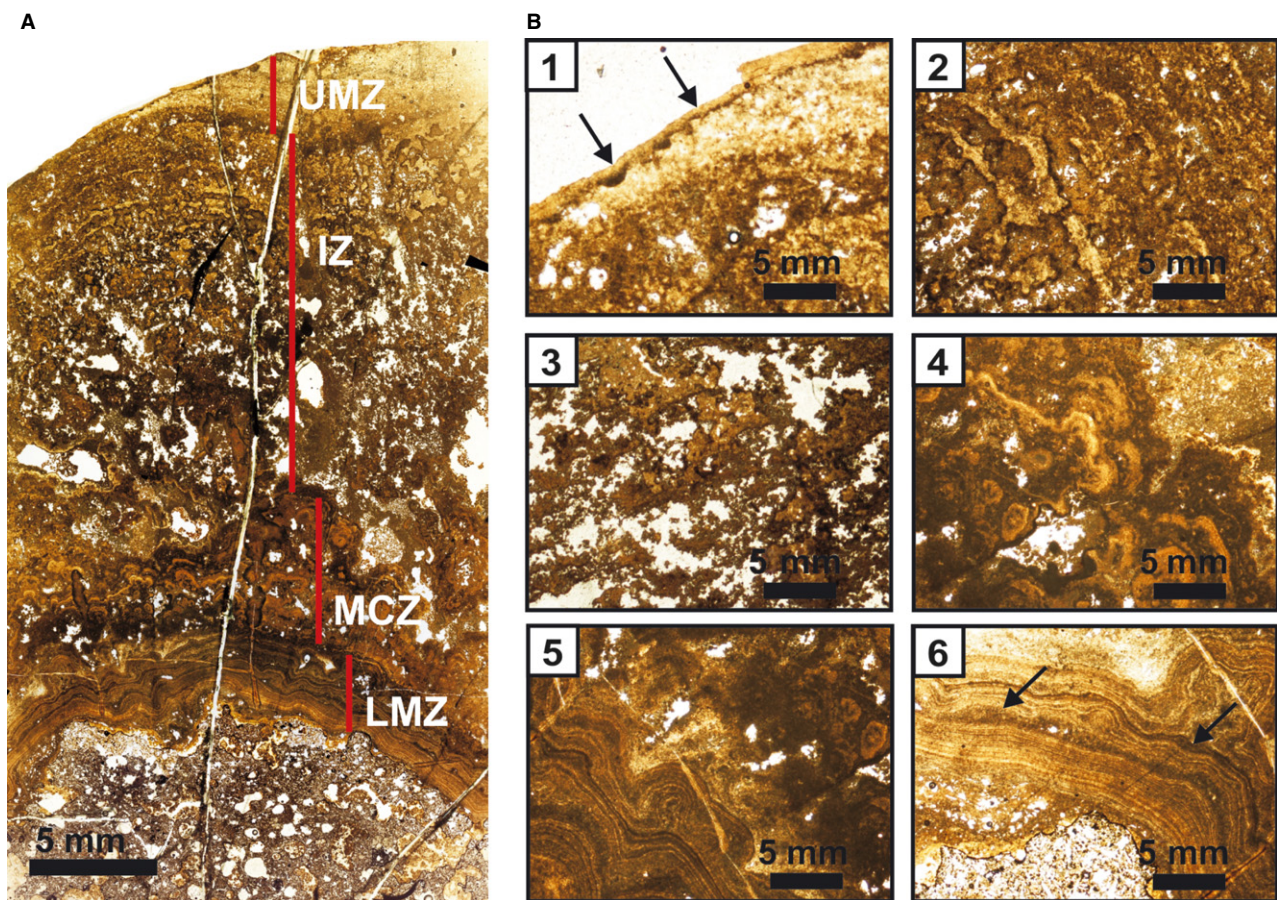


Fig. 6. Thin section of a type I stromatolite. (A) Four zones are observed: a lower microlaminated zone (LMZ) mimicking the substratum; a microlaminated columnar zone (MCZ); an intermediate zone (IZ) with alveolar structures, high porosity and diffuse laminae at the top; and an upper microlaminated zone (UMZ) showing diffuse microlamination. (B) Thin section details: (B.1) hard and dark brown exterior husk (EH) with iron oxides covering the stromatolite (black arrows); (B.2) diffuse laminae between the IZ and UMZ; (B.3) porous intermediate zone; (B.4) building-like columns with spheroidal structures (MCZ); (B.5) transition between the LMZ and MCZ; and (B.6) detail of the beige and dark brown laminae of the LMZ. The dark and irregular laminae show major accumulations of opaline mud (black arrows).

layers. The intermediate growth layers consist of sets of opaline laminations. Each set is defined by a large accumulation of silica mud mixed with iron oxide, and occasionally with dispersed very fine volcanoclastic particles. The number of sets depends on the sample. Commonly, more sets are seen in the UMZ (two to seven sets of opaline laminations) than in the LMZ (one to four sets of opaline laminations). The last set of the LMZ has a domed pseudo-columnar shape, the consequence of the adaptation of the laminae to small silica mud accumulations at the lower boundary of the set.

Minor growth layers can be seen, commonly consisting of couplets of fine and continuous opaline microlaminations that form the sets pre-

viously described. Each couplet consists of a beige and dark brown opaline microlamination. Generally, the contact between these laminae is a gradual transition and the contact between couplets is clear-cut (although in some cases it can be diffuse). The couplets are $49 \pm 10 \mu\text{m}$ thick in the LMZ and $107 \pm 70 \mu\text{m}$ in the UMZ. The dark brown opaline microlaminations are commonly smaller than the beige opaline microlamina, and are located at the top of the cycle.

Changes in the interior structure of type I stromatolites

The stromatolites have complex three-dimensional structures, their interior structure varied in the thin sections taken perpendicular to the substrate. Four type I sub-types can be described:

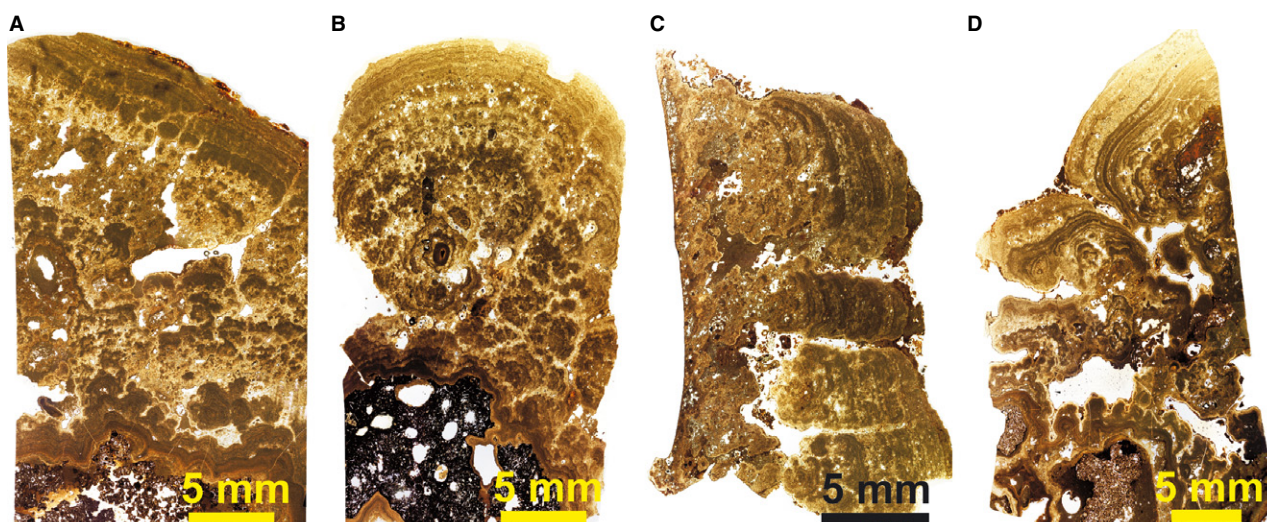


Fig. 7. Changes in the interior structure of a type I stromatolite. (A), (B), (C) and (D) show the four sub-types observed in thin sections (perpendicular to the substrate).

(i) *subtype a*, which shows the four zones described above, i.e. a LMZ, a MCZ, an IZ with arborescent morphology and an UMZ (Fig. 7A); (ii) *subtype b*, which shows a thin LMZ, an IZ with cerebroid morphology and an UMZ (MCZ missing) (Fig. 7B); (iii) *subtype c*, which shows a sub-millimetric LMZ and an IZ grading from a clotted base to laminar columns at the top (UMZ missing; Fig. 7C); and (iv) *subtype d*, which possesses all zones, but with numerous intercalations of microlaminated layers and thin arborescent, cerebroidal and clotted layers (Fig. 7D).

Type II

This type is found only at the northern entrance below the fossil water mark (Fig. 8A). The LMZ is 1 to 2 mm thick at the base and shows very continuous, flat-wavy, beige and dark brown opaline laminations parallel to one another (Fig. 8A and 8B.1). At the top, irregular microlaminated dome morphologies are present (Fig. 8A).

The IZ (2 to 3 mm thick) is light-coloured, grows above the microlaminated irregular domes, and forms pseudocolumns at the base. This zone also shows lumpy masses of opal, along with diffuse and irregular laminae of small, closely linked hemispheroids that end as diffuse columns (Fig. 8A and 8B.2).

In contrast to the LMZ, the UMZ has an interrupted microstructure with less diffuse intercalations of flat-wavy beige and dark brown opaline laminations. This zone shows two features: (i) domes of very variable size (1 to 3 cm thick) with parallel beige and dark brown microlaminations

(Fig. 8A); and (ii) well-preserved columns (2 to 4 mm thick), formed by intercalations of beige and dark brown opaline microlaminations. These columns, which are rectangular at the top (Fig. 8A and 8B.3), show condensed laminae in the walls of the columns and in the depressed areas between them, and expanded laminae at the top. Darker, cyclical microlaminations can also be seen, indicating a probable accumulation of small amounts of opaline mud, very fine volcanoclastic sediments, and iron oxides (Fig. 8A).

In the direction of accretion, variations are observed in the thickness of the microlaminations that form the columns (Fig. 8B.3). Opaline mud, fine volcanoclastic sediments and iron oxides can be seen in the inter-columnar spaces. These deposits are episodically covered by new stromatolitic microlamination (Fig. 8B.3). Intermediate and minor growth layers also are observed in this type.

Type III (stromatolitic crusts)

This type – stromatolitic crusts – is found on the floor of the southern entrance (Fig. 9). These crusts are very thin (1 cm) compared to those of the other stromatolites found in the cave, and show no botryoidal shapes on the surface. The EH is lacking (Fig. 9A). The LMZ and UMZ can only be differentiated when a thin discontinuous IZ (<0.5 cm) interrupts the microlaminated growth with lenses of small, closely linked hemispheroids (Fig. 9B). The LMZ is 1 to 2 mm thick and the UMZ is 0.5 to 3 mm thick (Fig. 9B).

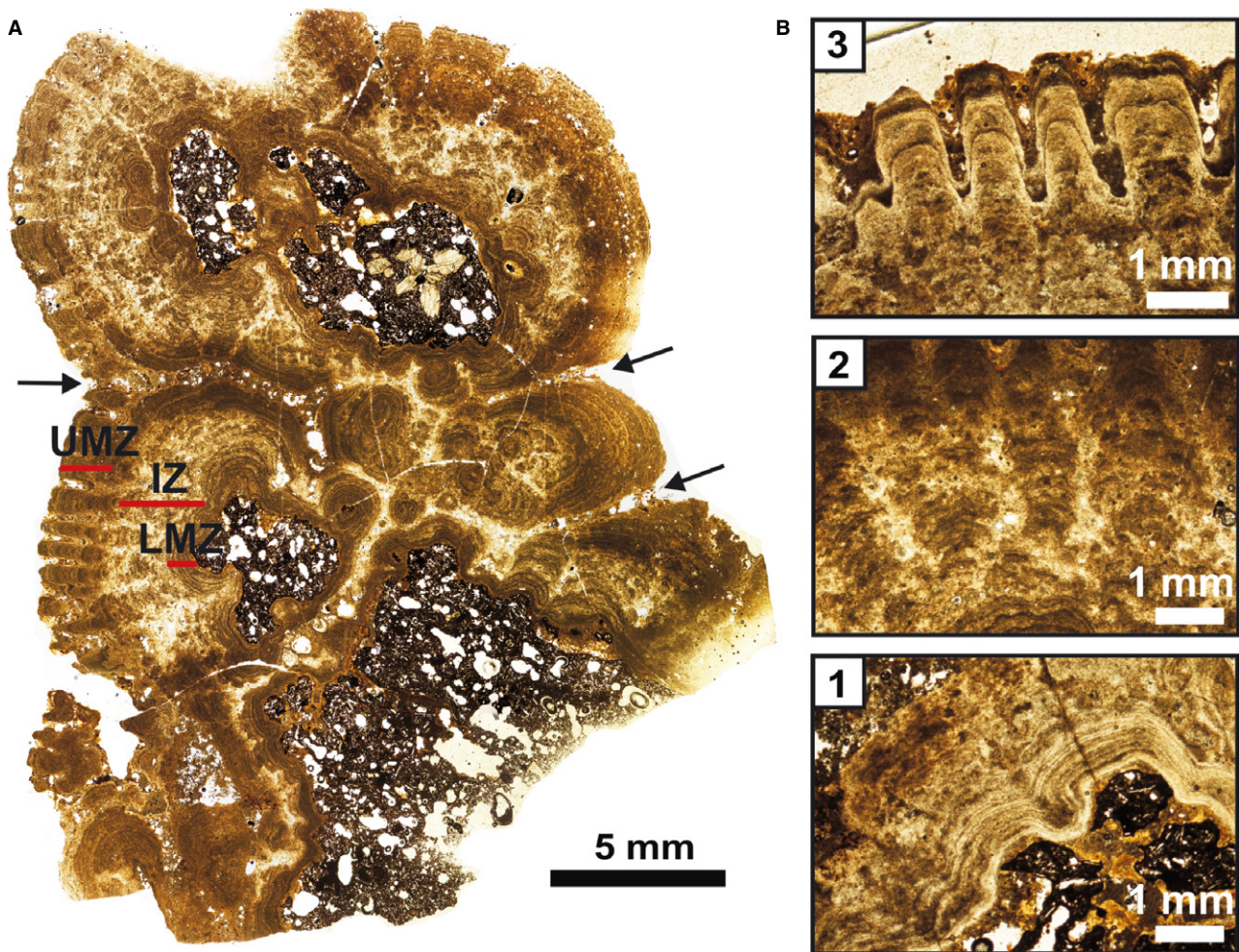


Fig. 8. Thin section of a type II stromatolite. (A) Three parts can be observed: a lower microlaminated zone (LMZ); a clear intermediate zone (IZ) with diffuse columns; and an upper microlaminated zone (UMZ) with columns. The interdomal spaces and cracks/fissures are partially or totally filled with fine volcaniclastic sediments and silica mud (black arrows). (B) Thin section details: (B.1) columns of the UMZ covered by the EH formed by fine volcaniclastic sediments and iron oxides; (B.2) diffuse columns in the IZ; and (B.3) LMZ mimicking the volcanic host rock, showing spores and yellow mud.

Scanning electron microscope observations

The stromatolites have a compact, dense UMZ and LMZ, both of which show many marks and moulds of bacterial filaments (diameters *ca* 0.5 μm) within dense opaline cement (Fig. 10A). The interior channel of some filaments can be clearly seen (Fig. 10B), along with pollen grains, fungi/algae and unidentified coccoid or elongated microorganisms (Fig. 11). Some zones show a microporous texture with rounded microcavities, possibly produced by microbial respiration producing microbubbles or possibly microspaces between opaline microspheres (Fig. 10B, black arrows). Perfectly spheroidal inorganic opal-A microspheres can be seen in

some voids; their diameters reach 1.0 μm , but normally range between 0.3 μm and 0.5 μm (Fig. 10C). They may be interpreted as inorganic cements. Minor differences can be appreciated between the UMZ and LMZ; the UMZ has more pores than the LMZ and, in some cases, more visible granular opal masses and silicified bacterial filaments.

The components of the very porous IZ are more visible than in the laminated zone. Silica-coated filamentous bacterial-sheath frameworks (Fig. 10D) are sporadically mixed with fine volcaniclastic deposits, opaline microspheres, along with microorganisms such as diatoms, algae/fungi and unidentified others. The diameter of

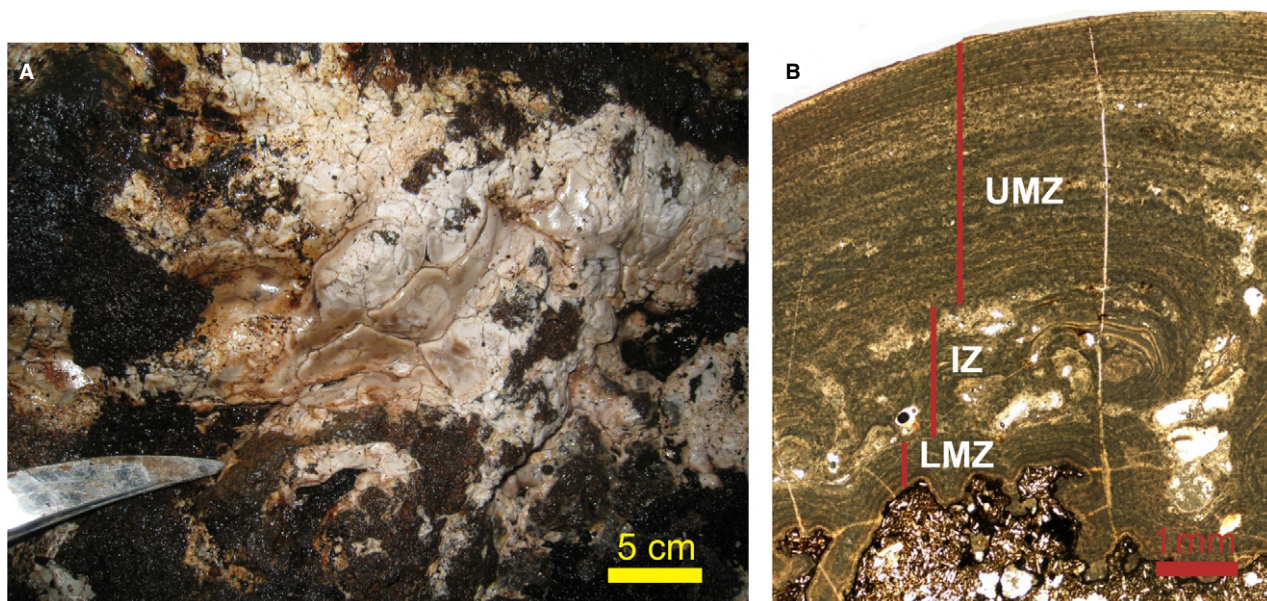


Fig. 9. A type III stromatolite (stromatolitic crust). (A) Field photograph showing a clear stromatolite crust on the basalt. Botryoidal morphologies are absent. (B) Thin section with a microlaminated zone (LMZ and UMZ) and a small intermediate zone (IZ).

the silica-coated filamentous bacterial sheaths ranges from 1.0 to 3.0 μm ; the lengths were not accurately determined due to the entangled nature of the filament network, but reached up to at least 20 μm . Opaline microspheres form aggregates, cement pores or cover the bacterial filaments (Fig. 10D), increasing their thickness. The IZ comprises a fine matrix of opaline microspheres mixed with biofilms, filamentous shapes corresponding to silica-coated filamentous bacterial sheets, fine grains of volcanic rock, diatoms and spores, etc. (Fig. 10E).

The surface of the stromatolites is irregular and shows the presence of biofilms, filament nests/pompoms (Fig. 10F), patches of fine volcaniclastic sediments, scattered microorganisms (Fig. 11) such as diatoms, fungi and algae, unidentified testate amoeba [protistids; see similar protistids in Jones & Renaut (2007)] and pollen. The surfaces of some stromatolites show small mounds corresponding to the top of the columns, and accumulations of diatoms between them (Fig. 12A). Opal-A microspheres up to 500 nm in diameter (forming porous clotted aggregates and irregular clusters, chains and filamentous networks) were the first to precipitate on the basalt. Biofilm coatings (rich in C, detected by EDX) appear on the basalt surfaces (Fig. 12B). Locally, some aluminium phosphate (detected by EDX) appears on the basalt surface and on the stromatolitic crusts. The Si/Al atomic EDX ratio (*ca*

2.31%) of the fine, yellow sediments that fill the basalt pores is much lower than that of the siliceous deposits (Si/Al atomic ratio 7 to 22%), indicating a mixture of allophane mixed with silica mud. Fine, orange sediments are mixed with iron oxides/oxyhydroxides (Si/Fe atomic ratio 1.23 to 2.72%).

SILICEOUS DEPOSITS WITH SILICIFIED PLANT REMAINS (INSIDE AND OUTSIDE THE CAVE)

The silica-tufa deposits outside the cave consist of silicified plant remains, such as well-preserved trunks, twigs, moss, leaves and roots, mixed with volcaniclastic sediments of variable size, silica mud and iron oxides/hydroxides. The silica-tufa deposits and those of plant remains mixed with fine volcaniclastic sediments inside the cave have similar components. The main differences are: (i) the volcanic fragments mixed in with the plant remains are smaller inside the cave than outside; (ii) the silica-tufa outside the cave contains more iron oxides/hydroxides than the deposits inside the cave; (iii) the plant remains in the silica-tufa deposits outside the cave are generally larger than any plant remains inside the cave; and (iv) the deposits inside the cave contain more silica mud (matrix) than the outside silica-tufa deposits.

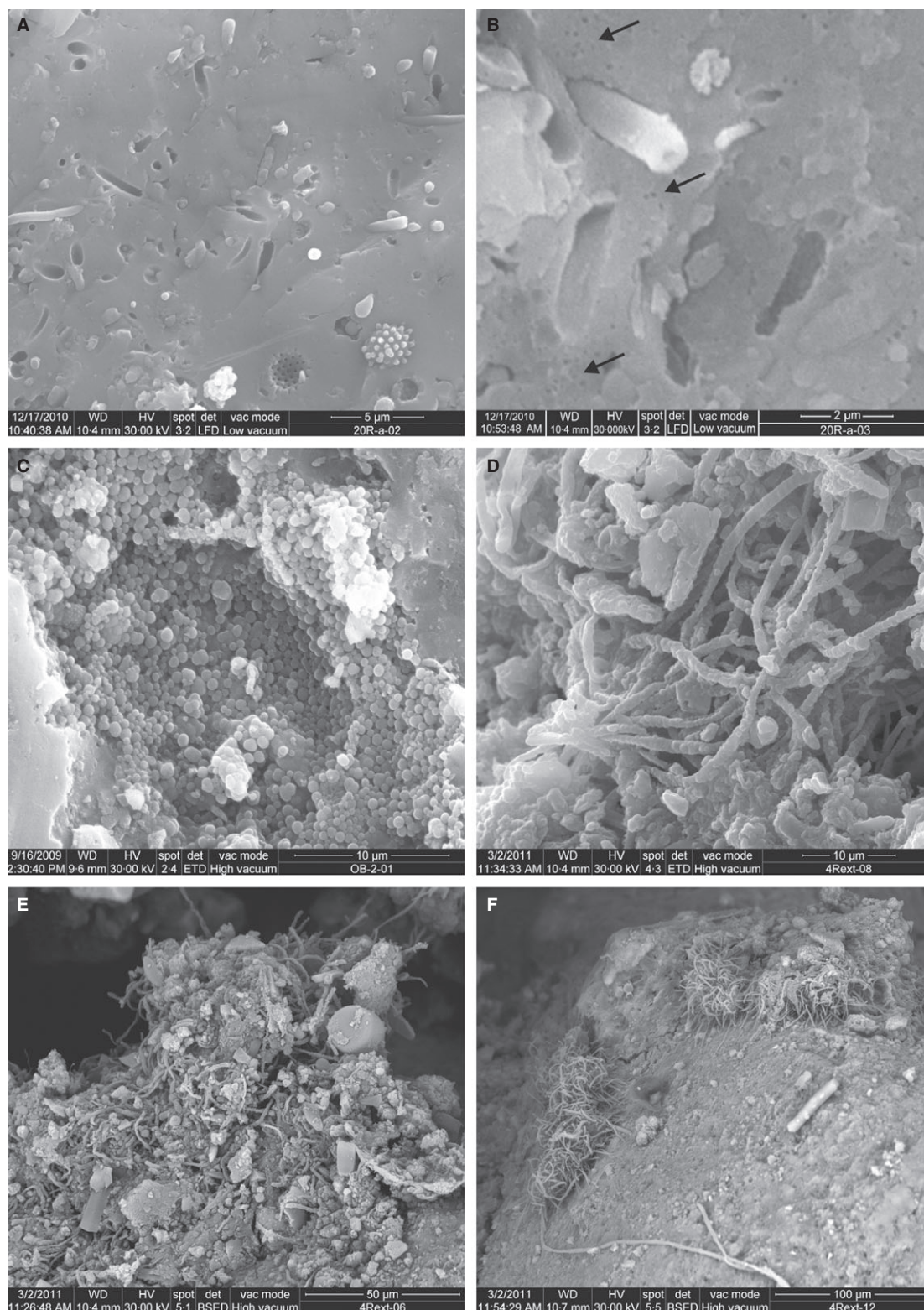


Fig. 10. SEM photomicrographs of opaline stromatolites. (A) Moulds and marks left by bacterial filaments in the upper and lower microlaminated part of the stromatolite. (B) Microporous texture (black arrows) with very small, round cavities (<0.1 µm) and a mould of a silicified bacterial filament with an interior channel. (C) Inorganic opaline microspheres cementing a pore. (D) Filamentous bacteria covered by silica in the intermediate zone (porous part) of the stromatolite. (E) Fine volcaniclastic sediments mixed with opaline microspheres, biofilms, silicified bacteria sheaths and diatoms. (F) Silicified filament nests/pompoms on the stromatolites.

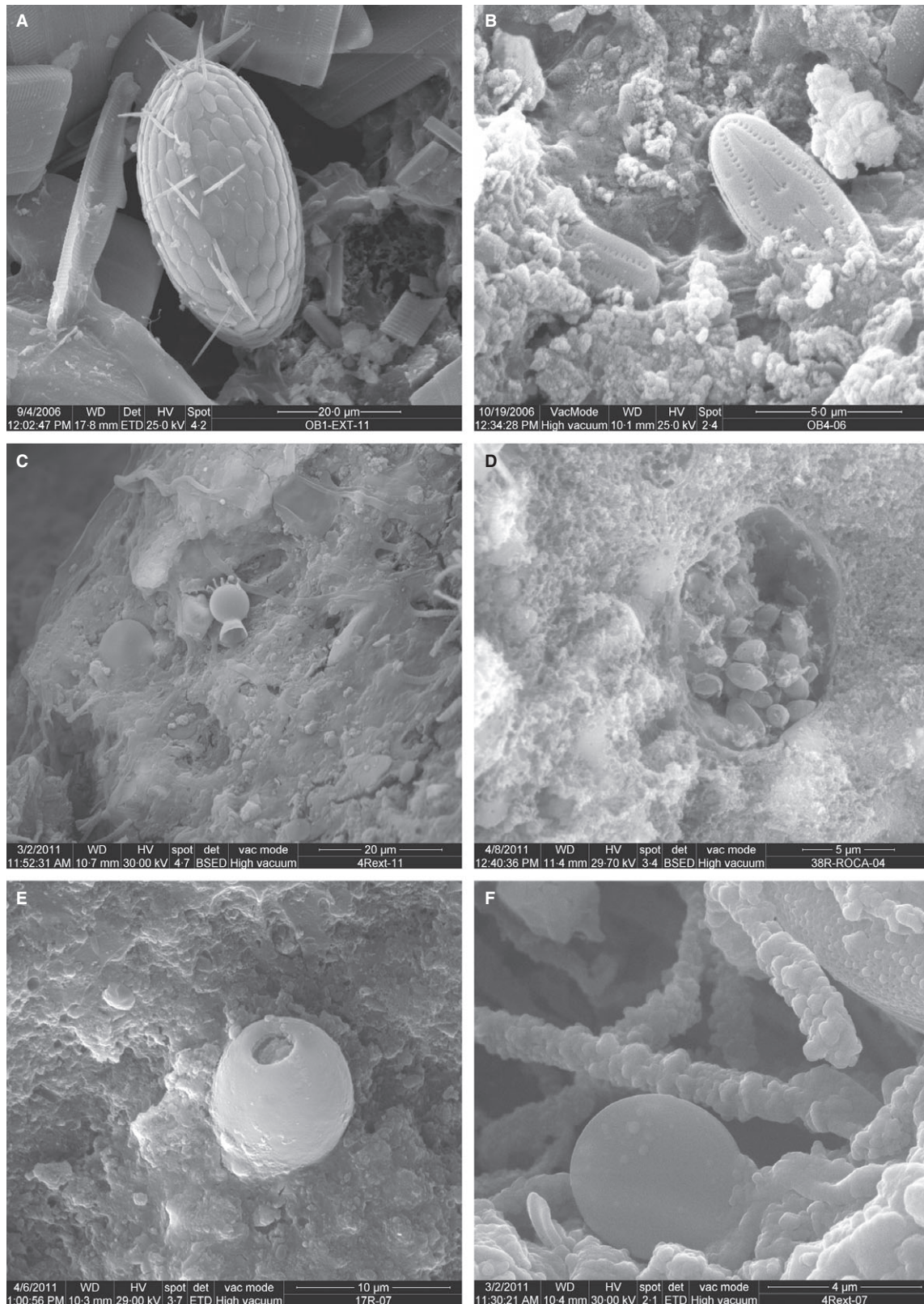


Fig. 11. SEM photomicrographs of various microorganisms in the opaline stromatolites: (A) silicified platelet microorganism and diatoms; (B) diatoms; (C) fungi and unidentified microorganisms; (D) coccoid morphologies inside a hole; (E) silicified spore with central pore; and (F) individual silicified platelet between silicified filamentous bacteria.

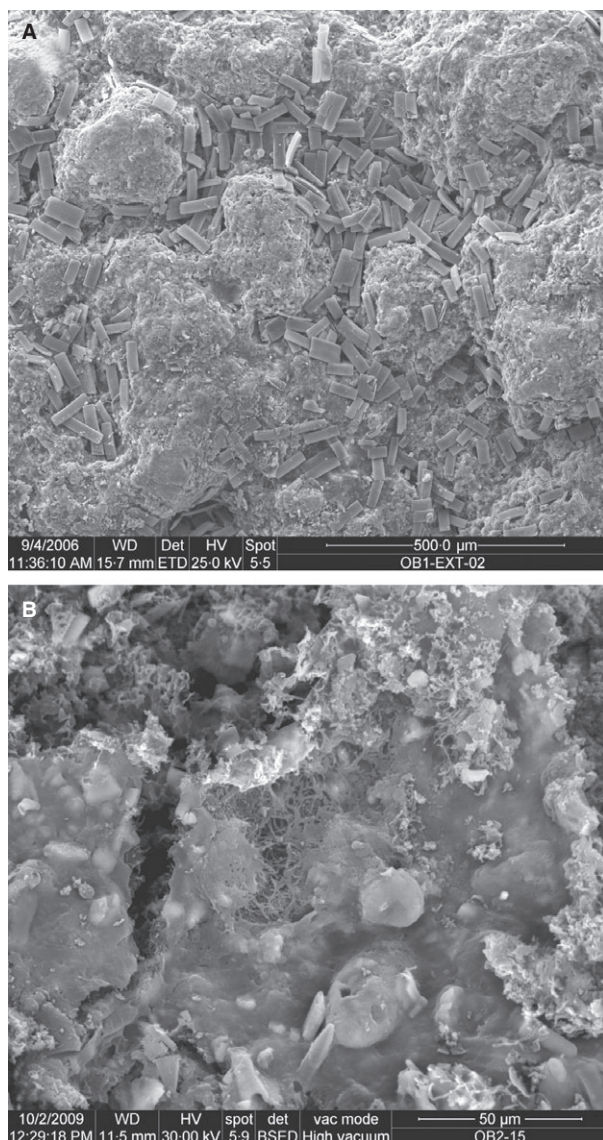


Fig. 12. SEM photomicrographs: (A) diatom accumulations between small mounds on the stromatolitic surface; and (B) silicified biofilms on the basalt surface.

Most of the clasts and silicified plant remains in both deposits are covered by an opaline stromatolitic crust (0.1 to 1.0 cm thick), similar to that seen in the LMZ, with very fine, flat-wavy laminations in the beige-dark brown laminae. The well-defined, laminated stromatolitic columns have round tops.

Scanning electron microscope observations

Fragments of silicified plant remains appear to be partially or totally cemented/replaced by microspheres of opal-A, sometimes with

stromatolitic coatings, depending on their silicification stage (Fig. 13A). The stromatolitic coatings are compact and show signs of bacterial filaments. The silica-tufa deposits may be defined as stromatolitic tufas.

Well-preserved plant tissues and silica moulds of plant cells and their connections are visible under the SEM (Fig. 13B). Small amounts of silica microspheres cover the plant structures. Silicified bacterial filaments (Fig. 13C), diatoms and other organisms, mixed with inorganic silica microspheres, are found in pores in the interior of the plant structures.

Spiral tubes (10 to 30 µm in diameter and >2 mm in length), interpreted as silicified *spirogyra*, all orientated in the same direction between the plant cells (Fig. 13D), cover and penetrate the plant remains. Dissolution processes, seen in both small superficial and deeper pores, reveal the internal spiral structure (Fig. 13D) of these algae. Silicified moss (Fig. 13E and F) with stromatolitic coatings appears in the silica-tufa deposits and in some deposits of plant remains inside the cave.

Opaline microspheres are visible all over the samples, forming a clotted silica matrix. Inorganic opaline microspheres appear in some pores; EDX analyses of these silica microspheres showed the inclusion of Ca, Al and Mg.

DISCUSSION

Opaline stromatolitic speleothems and silicified plant remains are the most significant features of the Branca Opala cave. Primary textures and structures can be observed in these stromatolites due to the lack of ageing; they are composed only of opal-A. No significant diagenesis due to ageing (Lynne *et al.*, 2008) is visible; indeed, neither opal-CT nor quartz occur, and only in the LMZ is the opal-A slightly more ordered.

All of the opaline stromatolites occurred below a horizontal straight line interpreted as a fossil water level seen throughout the length of the cave (Fig. 2); they must therefore have formed beneath the surface of a standing body of water – a palaeolake in the lava tube. The horizontal straight line could be the record of the highest water level for this palaeolake. While the size of the stromatolitic botryoides varies randomly across the cave walls (type I stromatolites), they become smaller (type II stromatolites) just beneath of the fossil water level line. The thin type III stromatolites, which have

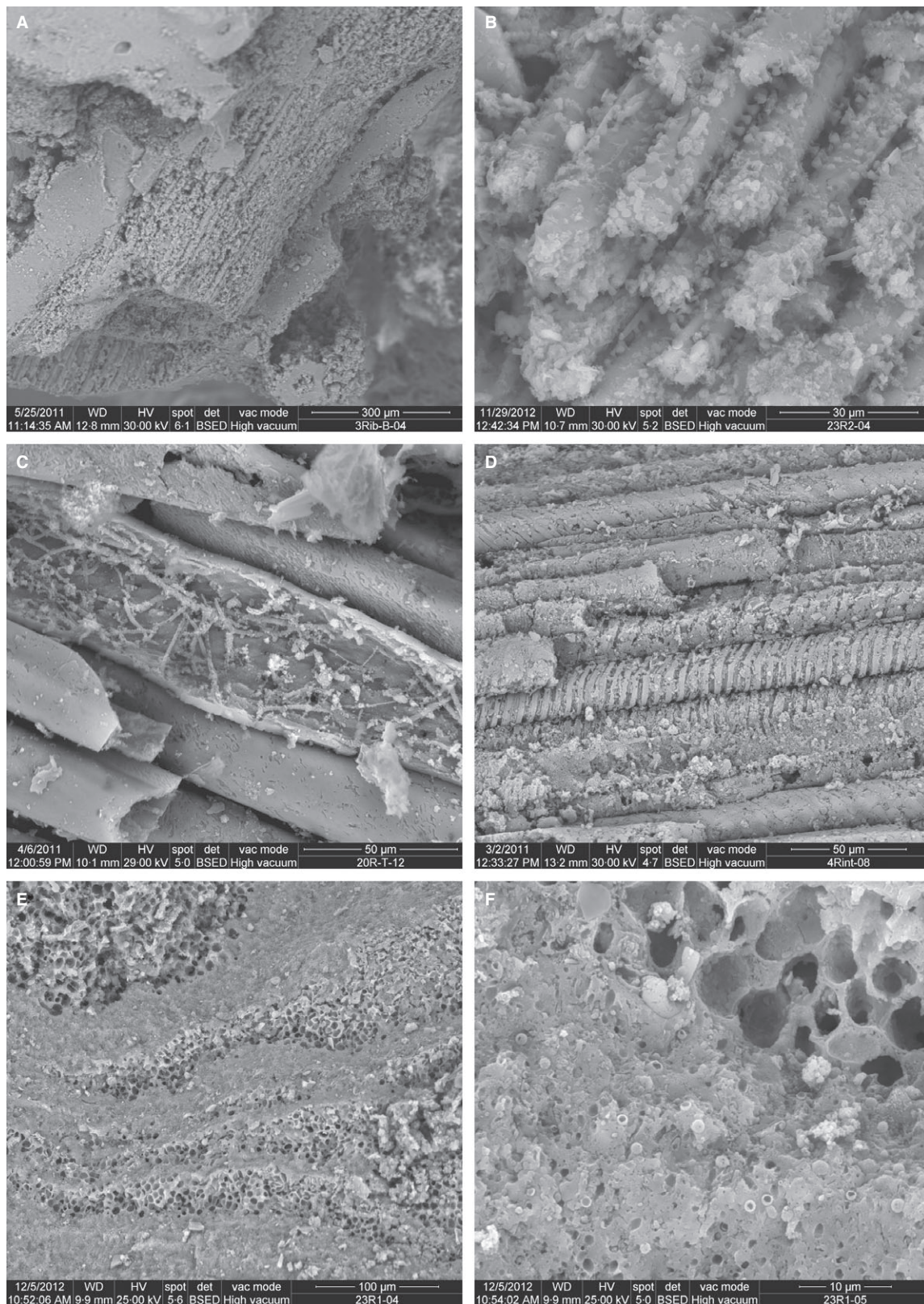


Fig. 13. SEM photomicrographs of silicified plant remains. (A) Silicified twigs with a stromatolitic coating. (B) Well-preserved silicified moulds of plant cells and their connections. (C) Silicified bacterial filaments inside plant tissues. (D) Spiral tubes of spirogyra (10 to 30 µm in diameter and >2 mm long). (E) Silicified moss. (F) Detail of this silicified moss with bacterial filaments in the compact zone.

only a UMZ and LMZ and are seen only at the southern entrance, are interpreted to have formed at the margin of the palaeolake. McInish *et al.* (2002) suggest that stromatolites with flat laminated mats are typically restricted to shallow-water environments. The present stromatolites become larger, and their microlamination thicker, from the southern entrance towards the cave centre; they therefore appear to have become more complex where the water column was deeper. Nowadays, there is no lake in the cave; the current conditions are not the same as those that must have existed when the silica stromatolites formed. The dark EH is likely to be a response to more recent aerial conditions during which no growth occurred.

The stromatolites developed from a microlaminated continuous tabular biostroma (Preiss, 1976), growing into a zone with small accumulations of domes and columns, ending with another, new, tabular biostroma. Discontinuities between the zones are insignificant; no erosive surfaces were observed, suggesting continuous growth with no sub-aerial exposure. These observations suggest that a relatively closed system was maintained with stromatolites forming while constantly submerged. No mud-crack-like structures due to desiccation could be found.

The plant remains seen at different heights on the walls of the cave would have been floating on the surface of the palaeolake before adhering. Those plant remains mixed with volcanoclastic sediments on the floor of the cave may have accumulated by decantation before being silicified. Both types of plant remains were silicified under submerged conditions.

Currently, the cave has two entrances (northern and southern). On the walls of the northern entrance, the high water mark is clear, suggesting that this entrance did not exist during the period of stromatolite formation. The distribution of the stromatolites coincides with the submerged area within the cave (Fig. 2A). The northern entrance opened after the stromatolites had formed (Fig. 2A and B). The breakage/collapse of this end of the cave may have been the consequence of floods, seismic events, or even anthropic activity.

The fine volcanoclastic deposits inside the stromatolites, and covering their outsides, indicate them to have been, respectively, contemporaneous and subsequent to the formation of the stromatolites. These deposits are very atypical in other lava tubes on Terceira. Their accumulation in the Branca Opala cave may be a consequence of the northern entrance being closed for

so long; even after its opening, its small size continued to act as a natural barrier to the deposition of fine volcanoclastic deposits.

Opaline stromatolites were found on some parts of the ceiling. Their cloud-like forms suggest that these parts of the cave were completely under water. In carbonate caves, cloud-like forms represent sub-aqueous carbonate coatings on larger bedrock projections produced beneath a body of water (Hill & Forti, 1997). The Lechuquilla Cave in the Carlsbad Caverns National Park (New Mexico) and the Giusti Cave (Italy) both have cloud-like forms that were produced beneath a lake (Hill & Forti, 1997).

Filamentous structures were observed in all parts of all types of stromatolite. While the shape and size of these filaments are consistent with a bacterial origin (Jones *et al.*, 2005), no bacteria could be identified from any of the fully silicified filament moulds and marks. Filamentous shapes were also found in the pores of basalt and other deposits in the cave, indicating that bacteria colonized the entire cave.

Bacteria provide reactive surface ligands that absorb silica from solution and, consequently, reduce the activation energy associated with opal nucleation (Konhauser, 2007). The opal microspheres precipitated on the filaments reproduce the morphology of the latter, thickening their diameter. The silicified filamentous bacteria form a substantial part of the different zones of the stromatolites. The opaline microspheres precipitated in the porous spaces between filaments have the same basic morphology as those that precipitated on the original filaments. Konhauser (2007) indicates that this occurs because silica precipitation continues auto-catalytically and abiogenically for some time after bacterial death. During the experimental silicification of *Calothrix*, Benning *et al.* (2004) confirmed the process to be initially governed by an increase in the thickness of the exopolymeric polysaccharide sheath. In the present stromatolites, abiogenic, inorganic silica precipitation occurred in a number of stromatolite pores. The best defined microspheres have surfaces that are less rough than those of the microspheres that cover the filaments (Fig. 10C).

The stromatolites grew perpendicularly to the walls and ceiling of the cave. Types I and II are located randomly across the walls to the level flooded by the palaeolake. Changes in the internal structure (major growth layers) of the stromatolites cannot be explained by variations in the energy of the water, fluctuations in the water

level, or variations in light intensity, as proposed by Walter (1977) and Petryshyn & Corsetti (2011); the present stromatolites formed in a quiet, relatively closed palaeolake and in complete darkness (Fig. 2A).

The LMZ, IZ and UMZ were formed by distinct bacterial communities that produced different morphologies (microlaminated, arborescent, cerebroidal, etc). The microlaminated zones do not vary anywhere in the cave, indicating that the bacterial community was not influenced by the amount of light. However, the IZ only formed in deep parts of the palaeolake where there would have been no light; non-phototropic communities must therefore have been involved. Aubrecht *et al.* (2008) reported a fine-laminated morphology formed by silicified filamentous microbes, and a porous peloidal morphology (similar to the IZ studied) formed by *Nostoc*-type cyanobacteria. According to Cangemi *et al.* (2010), the alternation of the stromatolitic layers might respond to temporal or localized changes in environmental conditions that led to variations in the silica saturation of the palaeolake, inducing more or less abiotic/biotic silica accumulation.

The microlamination in the stromatolites (minor growth layers) may have a number of biological, geochemical, physical and sedimentological explanations, for example, alternating growth of the component organisms, periodic differences in the dominant bacteria, and periodic mineralization of the dominant bacteria, etc. (Monty, 1976). The microlamination in the LMZ and UMZ represents ancient silicified microbial mats, and would have required early lithification; without it, it is unlikely that a finely laminated microstructure could have been preserved (Reid *et al.*, 2000; Berelson *et al.*, 2011; among others). Reid *et al.* (2000) indicate that the recrystallization and/or rapid degradation of bacterial sheaths is not the only mechanism of lithification; the decomposition of an amorphous matrix of bacterial exopolymers can contribute towards it. Berelson *et al.* (2011) reported stromatolites that formed in hot springs to show submerged, finely laminated bodies with dark laminae composed of densely packed tubes orientated sub-parallel to the lamination, along with light laminae of greater porosity composed of sparsely packed tubes orientated sub-normally to the lamination. Mata *et al.* (2012) interpret this alternation as *not* attributable to a phototactic response, but rather to the alternation of laminae with filament bundles trapping oxygen-rich gas bubbles. In the present stromatolites, the interior microstructure

of the laminae in the LMZ and UMZ are indistinguishable under the SEM, probably because sub-aqueous silicification was very intense. Further, in addition to the replacement process associated with the microbial mats, intense silica cementation erased the microstructure.

The source of silica in the Branca Opala cave is unknown. The sub-aerial opaline stromatolitic speleothems of the Charles Brewer cave were formed by waters with silica concentrations of 16 p.p.m. (Aubrecht *et al.*, 2012). The source of this silica is attributed to the dissolution of quartz from the sandstones that host the cave. A positive correlation between cave size and speleothem size has been reported, reflecting a relation between the total volume of SiO₂ dissolved and re-precipitated (Aubrecht *et al.*, 2008). In the Branca Opala cave, this correlation is absent because the opaline stromatolites are sub-aquatic and their distribution homogeneous.

Microbial catalysis can precipitate opal in the absence of very rich silica solutions, and probably contributed to the formation of the present opaline stromatolites. The intensely silicified, exceptionally well-preserved submerged wood and leaves observed in the cave indicate very rich silica solutions. The well-preserved silica-tufa deposits outside the cave indicate the same. Chen *et al.* (2009) argued that rapid precipitation in highly super-saturated silica conditions best preserves biological structures.

Silica-rich solutions can occur through the extensive weathering of volcanic rock and sediments, or they may originate in a local hydrothermal source. The basalt minerals in the walls and ceiling of the cave are not altered by weathering (Bustillo *et al.*, 2010) and clay minerals rarely appear. While the composition of the amorphous matrix (major silica and minor iron oxides/hydroxides) of the fine volcanoclastic sediments might indicate strong leaching, the slight alteration of the detrital components does not support this. The simple leaching of meteoric water through volcanic rocks and sediments cannot, therefore, be the source of silica for the speleothems in the Branca Opala cave. However, CO₂ accumulation via the decomposition of abundant organic matter (for example, in peat bogs) leads to strongly acidic soils; such pHs can lead to the strong alteration of soil silicates and volcanic rocks, the release of silica, and the formation of silica-rich groundwaters. Nonetheless, the formation of such a great quantity of opaline speleothems and silica-tufa deposits via such a silica source has never before been described.

Well-preserved siliceous stromatolites, silicified microbes and silicified plant remains are commonly formed in the presence of hydrothermal waters, for example, hot springs, geysers or hot water lakes. Such effluent solutions are highly super-saturated with respect to amorphous silica; examples include hot springs in Iceland (Konhauser *et al.*, 2001, 2003) and those of Yellowstone National Park (Walter *et al.*, 1972; Berelson *et al.*, 2011; Pepe-Rannek *et al.*, 2012), New Zealand (Jones, 2001; Jones *et al.*, 2001, 2005; Handley *et al.*, 2005, 2008; Schinteie *et al.*, 2007) and Italy (Cangemi *et al.*, 2010), among others.

The absence of speleothems of composition other than silica (for example, of ferrihydrite or allophane) in the Branca Opala cave, unlike in other caves of Terceira Island (Daza & Bustillo, 2013), might confirm the lack of any strong leaching of volcanic rocks or sediments, and may indirectly indicate a local source of hydrothermal water in the lava tube. Lynne (2012) reported sinter macrotextures over a range of temperatures. Those formed at low temperature (<35°C) showed plant material and bacterial filaments similar to those seen in the studied speleothems and silica-tufa deposits. The stromatolites and silica-tufa are rich in silica, but poor in the other elements hosted by volcanoclastic rock. Censi *et al.* (2013) used REE geochemical analysis to determine whether the hydrothermal fluids involved in the formation of siliceous stromatolites interacted with microbial mats during silica deposition. In the stromatolites of the Branca Opala cave, the linear correlation coefficient of Al_2O_3 and K_2O with total REE reveals that the volcanoclastic grains hosted the REEs; the composition of these grains would distort any possible signs of hydrothermal water activity. Chemical rocks with bacterial contributions can be enriched in heavy REE (Takahashi *et al.*, 2005, 2010), but no such enrichment was observed in the opaline stromatolites studied, probably because the volcanoclastic grains included in them distorted the REE signal. However, the stromatolite Eu anomalies were negative (Eu/Eu^* 0.71 to 0.96), unlike those of the fine volcanoclastic sediments (Eu/Eu^* 1 to 1.05), suggesting that this anomaly is not a legacy inherited from volcanoclastic sediment minerals, but the result of either bacterial activity (Censi *et al.*, 2013) or local redox conditions (Calas *et al.*, 2008). The positive Eu signature for the silica-tufa (Eu/Eu^* 1.42 to 1.77) may be due to the REE composition of the volcanic clasts included in these deposits.

CONCLUSIONS

The silica speleothems (opaline stromatolites and silicified plant remains with stromatolitic coatings) of the Branca Opala Cave are formed only of opal-A; they show no important diagenetic modifications, facilitating the study of their genesis. Outside the cave, silica-tufa deposits show silicified plant remains with stromatolitic coatings of similar composition. The intense silicification that occurs in both environments can be explained by rapid silicification from highly super-saturated water.

These opaline stromatolites are recent, but currently inactive; a compact exterior husk marks the end of their growth; they were formed in submerged conditions in a palaeolake in the lava tube, below a well-defined and continuous, fossil high water level. During formation, the system was relatively closed; certainly, the northern entrance was not open. Internal growth patterns showing no important discontinuities indicate a tranquil formation environment.

The stromatolites extend no further than the perimeter of the palaeolake. The similar distribution of type I and II stromatolites along the walls of the cave indicates that the height of the column of water was more or less similar everywhere. The type III stromatolitic crusts found at the southern entrance indicate a shallower water column and the edge of the palaeolake. Some parts of the lava tube were flooded to the ceiling, as revealed by the cloud-like stromatolitic forms found there.

Different silicified filamentous bacterial frameworks were seen in the opaline stromatolites, in the silicified coating on plant remains, and in the cement in the pores of the volcanic host rock. Bacterial filaments therefore colonized the whole lava tube, along with small ponds outside. Distinct bacterial communities laid the major growth layers of the opaline stromatolites. Changes in bacterial communities cannot be explained by variations in the energy of the water, fluctuations in the water level, nor variations in the light intensity; the different major growth layers were formed in the same almost closed, dark and stable palaeolake.

The source of silica for the formation of the stromatolitic speleothems, and for the intense silicification that preserved plant remains both inside the cave and in the silica-tufa outside the cave, cannot be explained by the simple leaching of meteoric water through the volcanic rocks or sediments. Highly super-saturated silica waters and rapid silica precipitation suggest a

local hydrothermal source in the lava tube or nearby. However, analysis of the major, minor and rare earth elements of the opaline stromatolites and silica-tufa deposits could not confirm a hydrothermal origin; all elements, except for silica, were found in the volcanoclastic grains included within them.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was funded by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness; project CGL2011-27826-CO2-02. Raquel Daza is supported by a CSIC JAE-Predocdoctoral grant co-financed by the European Social Fund (ESF). We are grateful to Fernando Pereira of the *Associação Os Montanheiros* for local logistical support, to Maria Rosario Carvalho of the University of Lisbon and Joao Carlos Nunes of the University of the Azores for scientific support, and to Laura Tormo, Marta Furió and Alberto Jorge García of the Non-destructive Analytical Techniques Laboratory, *Museo Nacional de Ciencias Naturales* (CSIC) Madrid, for assistance with SEM-EDS-WDS. We thank anonymous reviewers, and Drs Paolo Forti and Tracy Frank for their detailed review of the manuscript. We also thank Bernhard Riegl for helpful editorial comments. We thank James Cerne and Adrian Burton for assistance with English language.

REFERENCES

- Aubrecht, R., Brewer-Carías, C., Šmída, B., Audy, M. and Kováčik, E. (2008) Anatomy of biologically mediated opal speleothems in the World's largest sandstone cave: Cueva Charles Brewer, Chimantá Plateau, Venezuela. *Sed. Geol.*, **203**, 181–195.
- Aubrecht, R., Barrio-Amoros, C.L., Breure, A.S.H., Brewer-Carías, C., Derka, T., Fuentes-Ramos, O.A., Gregor, M., Kodada, J., Kováčik, L., Lánczos, T., Lee, N.M., Lišák, P., Schlögl, J., Šmída, B. and Vlček, L. (2012) *Venezuelan Tepuis: Their Caves and Biota*. Acta Geologica Slovaca – Monograph, Comenius University, Bratislava, 168 pp.
- Benning, L.G., Phoenix, V.R., Yee, N. and Konhauser, K.O. (2004) The dynamics of cyanobacterial silicification: an infrared micro-spectroscopic investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 743–757.
- Berelson, W.M., Corsetti, F.A., Pepe-Ranne, C., Hammond, D.E., Beaumont, W. and Spear, J.R. (2011) Hot spring siliceous stromatolites from Yellowstone National Park: assessing growth rate and laminae formation. *Geobiology*, **9**, 411–424.
- Bustillo, M., Aparicio, A. and Carvalho, M. (2010) Estromatolitos silíceos en Espeleotemas de la Cueva de Branca Opala (Isla Terceira, Azores). *Macla*, **13**, 51–52.
- Calas, G., Agrinier, P., Allard, T. and Ildefonse, P. (2008) Alteration geochemistry of the Nopal I uranium deposit (Sierra Peña Blanca, Mexico), a natural analogue for a radioactive waste repository in volcanic silica-silica-tufa. *Terra Nova*, **20**, 206–212.
- Calvert, A.T., Moore, R.B., McGeehin, J.P. and Rodrigues da Silva, A.M. (2006) Volcanic history and ⁴⁰Ar/³⁹Ar and ¹⁴C geochronology of Terceira Island, Azores, Portugal. *J. Volcanol. Geoth. Res.*, **156**, 103–115.
- Cangemi, M., Bellanca, A., Borin, S., Hopkinson, L., Mapelli, F. and Neri, R. (2010) The genesis of actively growing siliceous stromatolites: evidence from Lake Specchio di Venere, Pantelleria Island, Italy. *Chem. Geol.*, **276**, 318.
- Censi, P., Cangemi, M., Madonia, P., Saiano, F., Brusca, L. and Zuddas, P. (2013) Discrimination between effects induced by microbial activity and water-rock interactions under hydrothermal conditions according to REE behaviour. *Proc. Earth Planet. Sci.*, **7**, 123–126.
- Chen, X., Wang, W., Shang, Q., Lou, Y., Liu, X., Cao, C. and Wang, Y. (2009) Experimental evidence for eukaryotic fossil preservation: onion skin cells in silica solution. *Precambrian Res.*, **170**, 223–230.
- Cioccale, M.A., Pasquini, A.I. and Depetris, P.J. (2008) Hallazgo de espeleotemas silíceos en rocas graníticas del batolito de Achala, Sierras Pampeanas de Córdoba. *Rev. Asoc. Geol. Argentina*, **63**, 417–420.
- Daza, R. and Bustillo, M.A. (2013) Mineralogía de los bioespeleotemas de la “Galeria da Queimada” (Terceira, Azores). *Macla*, **16**, 43–44.
- Daza, R., Bustillo, M.A., Carvalho, M.R., Nunes, J.C. and Pereira, F. (2012) Distribución, composición y génesis de depósitos silíceos en la cueva volcánica de Branca Opala (Terceira, Islas Azores). *Geogaceta*, **52**, 37–40.
- Forti, P. (1994) Los depósitos químicos de la Sima Aonda Superior y de otras cavidades del Ayn-Tepui, Venezuela. *Bol. Vol. Venezolana Espeleol.*, **28**, 1–4.
- Forti, P. (2001) Biogenic speleothems: an overview. *Int. J. Speleol.*, **30**, 39–56.
- Forti, P. (2005) Genetic processes of cave minerals in volcanic environments: an overview. *J. Cave. Karst. Stud.*, **67**, 3–13.
- França, Z., Cruz, J.V., Nunes, J.C. and Forjaz, V.H. (2003) Geologia dos Açores: uma perspectiva actual. *Açoreana*, **10**, 11–140.
- Gromet, L.P., Haskin, L.A., Korotev, R.L. and Dymek, R.F. (1984) The “North American shale composite”: its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 2469–2482.
- Handley, K.M., Campbell, K.A., Mountain, B.W. and Browne, P.R.L. (2005) Abiotic–biotic controls on the origin and development of spicular sinter: in situ growth experiments, Champagne Pool, Waiotapu, New Zealand. *Geobiology*, **3**, 93–114.
- Handley, K.M., Turner, S.J., Campbell, K.A. and Mountain, B.W. (2008) Silicifying biofilm exopolymers on a hot-spring microstromatolite: templating nanometer-thick laminae. *Astrobiology*, **8**, 747–770.
- Herdianita, N.R., Browne, P.R.L. and Rodgers, K.A. (2000) Mineralogical and textural changes accompanying ageing of silica sinter. *Mineral. Deposita*, **35**, 48–62.
- Hill, C.A. and Forti, P. (1997) *Cave Minerals of the World*. National Speleological Society, Huntsville, AL, 463 pp.
- Jones, B. (2001) Microbial activity in caves – a geological perspective. *Geomicrobiol J.*, **18**, 345–357.

2134 R. D. Brunet and M. A. B. Revnelta

- Jones, B. and Renaut, R.W. (2007) Selective mineralization of microbes in Fe-rich precipitates (jarosite, hydrous ferric oxides) from acid hot springs in the Waiotapu geothermal area, North Island, New Zealand. *Sed. Geol.*, **194**, 77–98.
- Jones, J.B. and Segnit, E.R. (1971) The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases. *J. Geol. Soc. Aust.*, **18**, 57–68.
- Jones, B., Renaut, R.W. and Rosen, M.R. (1997) Biogenicity of silica precipitation around geysers and hot-spring vents, North Island, New Zealand. *J. Sed. Res.*, **67**, 88–104.
- Jones, B., Renaut, R.W. and Rosen, M.R. (2001) Microbial construction of siliceous stalactites at geysers and hot springs: examples from the Whakarewarewa Geothermal Area, North Island, New Zealand. *Palaios*, **16**, 73–94.
- Jones, B., Renaut, R. and Konhauser, K. (2005) Genesis of large siliceous stromatolites at Frying Pan Lake, Waimangu geothermal field, North Island, New Zealand. *Sedimentology*, **52**, 1229–1252.
- Konhauser, K.O. (2007) *Introduction to Geomicrobiology*. Blackwell Science Ltd, Oxford, UK, 452 pp.
- Konhauser, K.O., Phoenix, V.R., Bottrell, S.H., Adams, D.G. and Head, I.M. (2001) Microbial–silica interactions in Icelandic hot spring sinter: possible analogues for some Precambrian siliceous stromatolites. *Sedimentology*, **48**, 415–433.
- Konhauser, K.O., Jones, B., Reysenbach, A.L. and Renaut, R.W. (2003) Hot spring sinters: keys to understanding Earth's earliest life forms. *Can. J. Earth Sci.*, **40**, 1713–1724.
- Léveillé, R.J., Fyfe, W.S. and Longstaffe, F.J. (2000) Geomicrobiology of carbonate–silicate microbialites from Hawaiian basaltic sea caves. *Chem. Geol.*, **169**, 339–355.
- Lynne, B.Y. (2012) Mapping vent to distal-apron hot spring paleo-flow pathways using siliceous sinter architecture. *Geothermics*, **43**, 3–24.
- Lynne, B.Y., Campbell, K.A., Moore, J. and Browne, P.R.L. (2008) Origin and evolution of the Steamboat Springs siliceous sinter deposit, Nevada, U.S.A. *Sed. Geol.*, **210**, 11–131.
- Mata, S.A., Harwood, C.L., Corsetti, F.A., Stork, N.J., Eilers, K., Berelson, W.M. and Spear, J.R. (2012) Influence of gas production and filament orientation on stromatolite microfabric. *Palaios*, **27**, 206–219.
- McInnish, M.B., Bartley, J.K. and Kah, L. (2002) *Environmental Change Recorded by Stromatolite Morphology: Quantitative Approaches*. 2002 Denver Annual Meeting, Denver, CO, USA.
- Monty, C.L.V. (1976) The origin and development of cryptalgal fabrics. In: *Developments in Sedimentology* (Ed. M.R. Walter), **20**, pp. 193–249. Elsevier, Amsterdam.
- Navarro, A., Lourenço, N., Chorowicz, J., Miranda, J.M. and Catalão, J. (2009) Analysis of geometry of volcanoes and faults in Terceira Island (Azores): evidence for reactivation tectonics at the EUR/AFR plate boundary in the Azores triple junction. *Tectonophysics*, **465**, 98–113.
- Nunes, J.C. (2000) Notas sobre a geologia da Ilha Terceira. *Açoreana*, **9**, 205–215.
- Nunes, J.C. (2004) *Atlas Básico dos Açores: Observatório Vulcanológico e Geotérmico dos Açores, Ponta Delgada*. OVGA- Observatório Vulcanológico e Geotérmico dos Açores, OVGA- Observatório Vulcanológico e Geotérmico dos Açores, pp. 60–62.
- Pepe-Ranney, C., Berelson, W.M., Corsetti, F.A., Treants, M. and Spear, J.R. (2012) Cyanobacterial construction of hot spring siliceous stromatolites in Yellowstone National Park. *Environ. Microbiol.*, **14**, 1182–1197.
- Petryshyn, V.A. and Corsetti, F.A. (2011) Analysis of growth directions of columnar stromatolites from Walker Lake, western Nevada. *Geobiology*, **9**, 425–435.
- Preiss, W.V. (1976) Basic field and laboratory methods for the study of stromatolites. In: *Developments in Sedimentology* (Ed. M.R. Walter), **20**, pp. 5–13. Elsevier, Amsterdam.
- Reid, R.P., Visscher, P., Decho, A., Stolz, J.F., Bebout, B., Dupraz, C., Macintyre, I., Paerl, H., Pinckney, J. and Prufert-Bebout, L. (2000) The role of microbes in accretion, lamination and early lithification of modern marine stromatolites. *Nature*, **406**, 989–992.
- Rollinson, H.R. (1993) *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Longman Scientific & Technical, Essex, 352 pp.
- Schinteie, R., Campbell, K.A. and Browne, P.R. (2007) Microfacies of stromatolitic Sinter from acid-sulphate-chloride springs at Parariki stream, Rotokawa Geothermal Field, New Zealand. *Palaeontol. Electron.*, **10**, 33.
- Self, S. and Gunn, B. (1976) Petrology, volume and age relations of alkaline and saturated peralkaline volcanics from Terceira, Azores. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **54**, 293–313.
- Taborosi, D. (2006) Biologically influenced carbonate speleothems. In: *Perspectives on Karst Geomorphology, Hydrology, and Geochemistry—A Tribute Volume* (Eds D.C. Ford and W.B. White), *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, **404**, 307–317.
- Takahashi, Y., Châtellier, X., Hattori, K.H., Kato, K. and Fortin, D. (2005) Adsorption of rare earth elements onto bacterial cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats. *Chem. Geol.*, **219**, 53–67.
- Takahashi, Y., Yamamoto, M., Yamamoto, Y. and Tanaka, K. (2010) EXAFS study on the cause of enrichment of heavy REEs on bacterial cell surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**, 5443.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M. (1985) *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell Science Ltd, Oxford, 328 pp.
- Vidal, J.R. and Vaqueiro, M. (2007) Types of granite cavities and associated speleothems: genesis and evolution. *Nat. Conserv.*, **63**, 41–46.
- Vidal, J.R., Sanjurjo, J., Vaqueiro, M. and Fernández, D. (2010) Speleothems of Granite Caves. *Commun. Geol.*, **97**, 71–80.
- Vogt, P.R. and Jung, W.Y. (2004) The Terceira Rift as hyper-slow, hotspot-dominated oblique spreading axis: a comparison with other slow-spreading plate boundaries. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **218**, 77–90.
- Walter, M.R. (1977) Interpreting Stromatolites: these fossils can tell us much about past organisms and environments if we can learn to decode their message. *Am. Sci.*, **65**, 563–571.
- Walter, M.R., Bauld, J. and Brock, T.D. (1972) Siliceous algal and bacterial stromatolites in hot spring and geyser effluents of Yellowstone National Park. *Science*, **178**, 402–405.
- Walter, M.R., Bauld, J. and Brock, T.D. (1976) Microbiology and Morphogenesis of Columnar Stromatolites (Conophyton, Vacerrilla) from Hot Springs in Yellowstone National Park. In: *Developments in Sedimentology* (Ed. M.R. Walter), **20**, pp. 273–310. Elsevier, Amsterdam.
- Webb, J.A. and Finlayson, B.L. (1987) Incorporation of Al, Mg, and water in opal-A—evidence from speleothems secondary minerals found in caves. *Am. Mineral.*, **72**, 1204–1210.

- Willems, L., Compère, P., Hatert, F., Pouclet, A., Vicat, J.P., Ek, C. and Boulvain, F.** (2002) Karst in granitic rocks, South Cameroon: cave genesis and silica and taranakite speleothems. *Terra Nova*, **14**, 355–362.
- Wray, R.A.L.** (1999) Opal and chalcedony speleothems on quartz sandstones in the Sydney region, southeastern Australia. *Aust. J. Earth Sci.*, **46**, 623–632.
- Wray, R.A.L.** (2011) Alunite formation within silica stalactites from the Sydney Region, South-eastern Australia. *Int. J. Speleol.*, **40**, 109–116.
- Wray, R.A.L.** (2013) Solutional Weathering and Karstic Landscapes on Quartz Sandstones and Quartzite. In: *Treatise on Geomorphology* (Ed. J.F. Shroder), pp. 463–483. Academic Press, San Diego.

Manuscript received 11 November 2013; revision accepted 29 April 2014

6.2.2.3 Contenido en agua del ópalo en los estromatolitos opalinos

Los estromatolitos opalinos están formados por dos capas microlaminadas (superior e inferior) separadas por una capa porosa compuestas únicamente por ópalo-A. Las zonas microlaminadas se componen por una alternancia de láminas blancas y pardas. En este capítulo analizamos una microlámina blanca y otra parda de la parte microlaminada exterior de un estromatolito tipo I (escogido este tipo por ser el más frecuente en la cueva), con el objetivo de establecer si hay o no diferencias entre las cantidades de agua y de aluminio que encierra cada tipo de microlámina, y si esto tiene relación con el color que presentan. Se ha realizado este estudio mediante Microscopia electrónica de Barrido (MEB) con longitud de onda (WDS).

El agua total del ópalo, suma de los grupos silanol (OH^-) y el agua molecular ($\text{H}_2\text{O mol}$), presenta dificultades analíticas para calcular su cantidad y distribución, debido a que contiene diferentes cantidades de ambos grupos (Graetsch, 1994), esto ha impedido la plena comprensión de los procesos involucrados en la diagenesis de esta fase mineral (Day & Jones 2008).

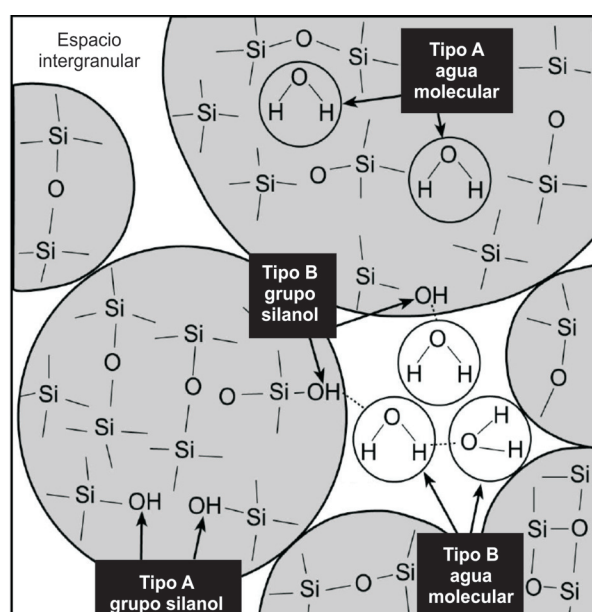


Fig. 6.1: Esquema con las diferentes formas del agua en la estructura molecular del ópalo-A: grupos silanol (OH^-) y agua molecular ($\text{H}_2\text{O mol}$), las líneas discontinuas indican enlaces de hidrógeno. Basado en Graetsch (1994) y modificado de Day & Jones (2008).

Dentro de un sedimento formado por ópalo, los grupos silanol y el agua molecular pueden encontrarse en dos posiciones cada uno (Fig. 6.1), el grupo silanol de tipo A se encuentra en defectos estructurales en la matriz de sílice, en cambio el de tipo B se localiza en superficies de sílice unido a fuertes enlaces de hidrógeno. Por otro lado, el agua molecular tipo A está aislada de la matriz de SiO_2 y no participa en el enlace de hidrógeno, mientras que el agua molecular tipo B es un agua adsorbida que reside en huecos con fuertes enlaces de hidrógeno (Fig. 6.2; Flörke et al. 1991; Graetsch, 1994).

Las transformaciones diagenéticas sufridas por las fases opalinas por efecto del tiempo (envejecimiento) implican pérdida de agua, por lo cual es interesante conocer el contenido total de agua y la identificación de las diferentes formas de agua que están presentes.

Para calcular la cantidad de agua retenida en la estructura del ópalo-A en la lámina blanca

o parda, se siguió el procedimiento establecido por Day & Jones (2008), detallado en el capítulo 3.3.5 de la metodología.

Se calcula el exceso de oxígeno a partir de los análisis de Si y O⁻ respecto al patrón de SiO₂, la media de puntos válidos y la desviación estándar entre ellos.

Para considerar que datos eran válidos y cuáles no (Tabla 2 y 3) se ha seguido como criterio, que la relación estequiométrica teórica entre el Silíceo y el Oxígeno en el SiO₂ es Si:O₂ = 0.87. Se asume que por encima de este valor, el resultado no es válido, ya la fase mineral de ópalo-A siempre esta hidratada y contiene H₂O en su estructura molecular.

Por lo tanto se escogen todos los valores inferiores o iguales a 0.87 de la lámina blanca (Tabla 4) y de la parda (Tabla 5).

El conjunto de datos obtenidos reflejan una proporción parecida en el contenido en peso de agua en la lámina blanca y parda (5.79±2.6 y 5.18±3.3 respectivamente).

Por otra parte, los datos obtenidos muestran que las dos láminas (blanca y parda) contienen una elevada proporción de aluminio (Tablas 6 y 7). La relación atómica Si/Al en la lámina blanca es de 100.36±33.12 (Tabla 6) y en la lámina parda es de 77.98±22.48 (Tabla 7), indicando que hay más cantidad de aluminio en la lámina parda que en la blanca.

Según los análisis de realizados por Day & Jones (2008), el contenido en agua del ópalo-A en geiseres de Nueva Zelanda varia de 12.1 a 2.1 % en peso. Los ópalos de los estromatolitos de Branca Opala varían entre 12.08 y 0.2 % en peso (Tabla 2 y 3), indicando que los valores más altos son similares a los datos de Day & Jones (2008) encontrados en aguas calientes.

Lámina BLANCA											
	% en peso Si	% en peso O	Totales	Moles Si	Moles O	Moles exceso O	n Moles H ₂ O	Masa H ₂ O	Masa ópalo	Total % en peso H ₂ O en ópalo	Si/O
Punto 24	32,244	45,137	77,381	1,148	2,822	0,526	0,458	8,254	68,338	12,078	0,71
Punto 25	40,082	49,738	89,820	1,427	3,110	0,256	0,179	3,225	63,309	5,095	0,81
Punto 26	36,815	49,271	86,086	1,311	3,081	0,459	0,350	6,308	66,392	9,501	0,75
Punto 27	40,252	51,768	92,020	1,433	3,237	0,370	0,258	4,655	64,739	7,190	0,78
Punto 28	38,691	48,597	87,288	1,378	3,038	0,283	0,206	3,704	63,788	5,806	0,80
Punto 29	37,533	48,994	86,527	1,336	3,063	0,391	0,292	5,264	65,348	8,056	0,77
Punto 30	38,992	48,995	87,987	1,388	3,063	0,287	0,206	3,720	63,804	5,830	0,80
Punto 31	39,015	48,249	87,264	1,389	3,017	0,238	0,172	3,092	63,176	4,894	0,81
Punto 32	40,151	51,492	91,643	1,430	3,219	0,360	0,252	4,540	64,624	7,025	0,78
Punto 33	44,94	55,973	100,913	1,600	3,500	0,299	0,187	3,371	63,455	5,312	0,80
Punto 34	45,306	54,98	100,286	1,613	3,438	0,211	0,131	2,359	62,443	3,778	0,82
Punto 35	46,955	56,818	103,773	1,672	3,552	0,209	0,125	2,249	62,333	3,608	0,83
Punto 36	44,893	49,855	94,748	1,60	3,117	-0,080	-0,050	-0,899	59,185	-1,519	0,90
Punto 37	42,554	48,153	90,707	1,52	3,011	-0,020	-0,013	-0,233	59,851	-0,390	0,88
Punto 38	46,291	55,104	101,395	1,65	3,445	0,149	0,090	1,627	61,711	2,637	0,84
Punto 39	46,878	51,693	98,571	1,67	3,232	-0,106	-0,064	-1,146	58,938	-1,945	0,91
Punto 40	43,675	54,872	98,547	1,56	3,431	0,321	0,206	3,715	63,799	5,822	0,80
Punto 41	44,53	54,793	99,323	1,59	3,426	0,255	0,161	2,895	62,979	4,597	0,81
Punto 42	45,908	58,064	103,972	1,63	3,630	0,361	0,221	3,981	64,065	6,214	0,79
Punto 43	44,685	51,688	96,373	1,59	3,232	0,050	0,031	0,562	60,646	0,927	0,86
Punto 44	47,562	52,438	100,000	1,69	3,279	-0,108	-0,064	-1,153	58,931	-1,956	0,91
Punto 45	45,303	51,236	96,539	1,61	3,203	-0,023	-0,014	-0,253	59,831	-0,422	0,88
Punto 46	46,062	52,284	98,346	1,64	3,269	-0,011	-0,007	-0,122	59,962	-0,204	0,88
Punto 47	42,861	48,392	91,253	1,53	3,026	-0,027	-0,017	-0,313	59,771	-0,524	0,89
Punto 48	48,769	51,231	100,000	1,74	3,203	-0,270	-0,155	-2,799	57,285	-4,885	0,95
Punto 49	43,799	47,982	91,781	1,56	3,000	-0,119	-0,076	-1,374	58,710	-2,341	0,91
Punto 50	46,12	51,635	97,755	1,64	3,228	-0,056	-0,034	-0,613	59,471	-1,030	0,89
Punto 51	42,818	46,442	89,260	1,52	2,904	-0,145	-0,095	-1,718	58,366	-2,944	0,92
Punto 52	48,585	54,705	103,290	1,73	3,420	-0,039	-0,023	-0,411	59,673	-0,688	0,89
Punto 53	44,398	47,836	92,234	1,58	2,991	-0,171	-0,108	-1,946	58,138	-3,347	0,93
Punto 54	44,454	44,538	88,992	1,58	2,785	-0,381	-0,241	-4,336	55,748	-7,778	1,00
Punto 55	43,931	43,896	87,827	1,56	2,745	-0,384	-0,245	-4,421	55,663	-7,942	1,00
Punto 56	49,265	55,736	105,001	1,75	3,485	-0,023	-0,013	-0,240	59,844	-0,402	0,88
Punto 57	49,265	55,736	105,001	1,75	3,485	-0,023	-0,013	-0,240	59,844	-0,402	0,88
Punto 58	48,38	49,275	97,655	1,72	3,081	-0,364	-0,212	-3,810	56,274	-6,771	0,98

Tabla.2: Tabla de datos para calcular el contenido en agua (% en peso), de acuerdo con Day & Jones (2008) en una lámina blanca del estromatolito opalino, que contiene los datos de todos los puntos de análisis.

Lámina PARDA											
	% en peso Si	% en peso O	Totales	Moles Si	Moles O	Moles exceso O	n Moles H ₂ O	Masa H ₂ O	Masa ópalo	Total % en peso H ₂ O en ópalo	Si/O
Punto 1	40,732	51,723	92,455	1,450	3,234	0,333	0,230	4,141	64,225	6,447	0,79
Punto 3	36,23	48,456	84,686	1,290	3,030	0,450	0,349	6,280	66,364	9,462	0,75
Punto 4	42,025	52,577	94,602	1,496	3,287	0,295	0,197	3,547	63,631	5,575	0,80
Punto 5	42,791	57,209	100,000	1,524	3,577	0,530	0,348	6,263	66,347	9,440	0,75
Punto 6	36,185	45,798	81,983	1,288	2,863	0,287	0,223	4,008	64,092	6,254	0,79
Punto 7	34,922	46,384	81,306	1,243	2,900	0,413	0,332	5,987	66,071	9,062	0,75
Punto 8	34,8	46,967	81,767	1,239	2,937	0,458	0,370	6,665	66,749	9,985	0,74
Punto 9	33,995	44,647	78,642	1,210	2,791	0,371	0,306	5,517	65,601	8,410	0,76
Punto 10	34,156	42,735	76,891	1,216	2,672	0,240	0,197	3,550	63,634	5,579	0,80
Punto 11	38,661	45,367	84,028	1,377	2,837	0,083	0,061	1,092	61,176	1,784	0,85
Punto 12	36,683	43,409	80,092	1,306	2,714	0,102	0,078	1,405	61,489	2,284	0,85
Punto 14	37,292	42,34	79,632	1,33	2,647	-0,008	-0,006	-0,113	59,971	-0,189	0,88
Punto 15	45,002	53,921	98,923	1,60	3,371	0,167	0,104	1,874	61,958	3,025	0,83
Punto 16	45,59	52,093	97,683	1,62	3,257	0,011	0,006	0,117	60,201	0,194	0,88
Punto 17	45,543	53,926	99,469	1,62	3,372	0,128	0,079	1,427	61,511	2,320	0,84
Punto 18	45,679	53,363	99,042	1,63	3,336	0,084	0,051	0,926	61,010	1,518	0,86
Punto 19	44,938	49,663	94,601	1,60	3,105	-0,095	-0,059	-1,069	59,015	-1,812	0,90
Punto 20	44,36	49,456	93,816	1,58	3,092	-0,067	-0,042	-0,762	59,322	-1,284	0,90
Punto 21	45,662	49,074	94,736	1,63	3,068	-0,183	-0,113	-2,032	58,052	-3,500	0,93
Punto 22	45,514	50,739	96,253	1,62	3,172	-0,069	-0,042	-0,764	59,320	-1,288	0,90
Punto 59	41,793	48,673	90,466	1,49	3,043	0,067	0,045	0,812	60,896	1,334	0,86
Punto 60	39,303	49,029	88,332	1,40	3,065	0,267	0,191	3,433	63,517	5,404	0,80
Punto 61	41,36	46,387	87,747	1,47	2,900	-0,045	-0,031	-0,551	59,533	-0,925	0,89
Punto 62	44,041	46,419	90,460	1,57	2,902	-0,234	-0,149	-2,688	57,396	-4,682	0,95
Punto 63	43,863	47,592	91,455	1,56	2,976	-0,148	-0,095	-1,706	58,378	-2,923	0,92
Punto 64	43,97	48,188	92,158	1,57	3,013	-0,118	-0,076	-1,361	58,723	-2,318	0,91
Punto 65	45,205	46,441	91,646	1,61	2,904	-0,315	-0,196	-3,531	56,553	-6,243	0,97
Punto 66	45,337	48,128	93,465	1,61	3,009	-0,219	-0,136	-2,448	57,636	-4,248	0,94
Punto 67	45,71	45,201	90,911	1,63	2,826	-0,429	-0,264	-4,748	55,336	-8,580	1,01
Punto 68	45,599	51,821	97,420	1,62	3,240	-0,007	-0,004	-0,079	60,005	-0,132	0,88
Punto 69	47,835	47,898	95,733	1,70	2,995	-0,412	-0,242	-4,354	55,730	-7,813	1,00
Punto 70	43,994	41,062	85,056	1,57	2,567	-0,566	-0,361	-6,504	53,580	-12,139	1,07
Punto 71	48,887	49,491	98,378	1,74	3,094	-0,387	-0,222	-4,005	56,079	-7,141	0,99
Punto 72	48,662	51,313	99,975	1,73	3,208	-0,257	-0,148	-2,672	57,412	-4,655	0,95
Punto 73	44,656	43,799	88,455	1,59	2,738	-0,442	-0,278	-5,003	55,081	-9,082	1,02
Punto 74	49,61	49,65	99,260	1,77	3,104	-0,428	-0,243	-4,370	55,714	-7,844	1,00
Punto 75	46,435	45,544	91,979	1,65	2,848	-0,459	-0,278	-5,003	55,081	-9,082	1,02
Punto 76	50,251	46,938	97,189	1,79	2,935	-0,644	-0,360	-6,481	53,603	-12,091	1,07
Punto 77	52,745	49,571	102,316	1,88	3,099	-0,657	-0,350	-6,299	53,785	-11,712	1,06
Punto 78	47,099	45,43	92,529	1,68	2,840	-0,514	-0,306	-5,517	54,567	-10,110	1,04
Punto 79	45,247	40,256	85,503	1,61	2,517	-0,705	-0,438	-7,885	52,199	-15,106	1,12

Tabla 3: Tabla de datos para calcular el contenido en agua (% en peso), de acuerdo con Day & Jones (2008) en una lámina parda del estromatolito opalino, que contiene los datos de todos los puntos de análisis.

Lámina BLANCA											
	% en peso Si	% en peso O	Totales	Moles Si	Moles O	Moles exceso O	n Moles H ₂ O	Masa H ₂ O	Masa ópalo	Total % en peso H ₂ O en ópalo	Si/O
Punto 24	32,244	45,137	77,381	1,148	2,822	0,526	0,458	8,254	68,338	12,078	0,71
Punto 25	40,082	49,738	89,820	1,427	3,110	0,256	0,179	3,225	63,309	5,095	0,81
Punto 26	36,815	49,271	86,086	1,311	3,081	0,459	0,350	6,308	66,392	9,501	0,75
Punto 27	40,252	51,768	92,020	1,433	3,237	0,370	0,258	4,655	64,739	7,190	0,78
Punto 28	38,691	48,597	87,288	1,378	3,038	0,283	0,206	3,704	63,788	5,806	0,80
Punto 29	37,533	48,994	86,527	1,336	3,063	0,391	0,292	5,264	65,348	8,056	0,77
Punto 30	38,992	48,995	87,987	1,388	3,063	0,287	0,206	3,720	63,804	5,830	0,80
Punto 31	39,015	48,249	87,264	1,389	3,017	0,238	0,172	3,092	63,176	4,894	0,81
Punto 32	40,151	51,492	91,643	1,430	3,219	0,360	0,252	4,540	64,624	7,025	0,78
Punto 33	44,94	55,973	100,913	1,600	3,500	0,299	0,187	3,371	63,455	5,312	0,80
Punto 34	45,306	54,98	100,286	1,613	3,438	0,211	0,131	2,359	62,443	3,778	0,82
Punto 35	46,955	56,818	103,773	1,672	3,552	0,209	0,125	2,249	62,333	3,608	0,83
Punto 38	46,291	55,104	101,395	1,65	3,445	0,149	0,090	1,627	61,711	2,637	0,84
Punto 39	46,878	51,693	98,571	1,67	3,232	-0,106	-0,064	-1,146	58,938	-1,945	0,91
Punto 40	43,675	54,872	98,547	1,56	3,431	0,321	0,206	3,715	63,799	5,822	0,80
Punto 41	44,53	54,793	99,323	1,59	3,426	0,255	0,161	2,895	62,979	4,597	0,81
Punto 42	45,908	58,064	103,972	1,63	3,630	0,361	0,221	3,981	64,065	6,214	0,79
Punto 43	44,685	51,688	96,373	1,59	3,232	0,050	0,031	0,562	60,646	0,927	0,86

Tabla 4: Tabla de datos para calcular el contenido en agua (% en peso), de acuerdo con Day & Jones (2008) en una lámina blanca del estromatolito opalino. A partir de los datos considerados válidos (relación de Si/O iguales o inferiores a 0.87).

Lámina PARDA											
	% en peso Si	% en peso O	Totales	Moles Si	Moles O	Moles exceso O	n Moles H ₂ O	Masa H ₂ O	Masa ópalo	Total % en peso H ₂ O en ópalo	Si/O
Punto 1	40,732	51,723	92,455	1,450	3,234	0,333	0,230	4,141	64,225	6,447	0,79
Punto 3	36,23	48,456	84,686	1,290	3,030	0,450	0,349	6,280	66,364	9,462	0,75
Punto 4	42,025	52,577	94,602	1,496	3,287	0,295	0,197	3,547	63,631	5,575	0,80
Punto 5	42,791	57,209	100,000	1,524	3,577	0,530	0,348	6,263	66,347	9,440	0,75
Punto 6	36,185	45,798	81,983	1,288	2,863	0,287	0,223	4,008	64,092	6,254	0,79
Punto 7	34,922	46,384	81,306	1,243	2,900	0,413	0,332	5,987	66,071	9,062	0,75
Punto 8	34,8	46,967	81,767	1,239	2,937	0,458	0,370	6,665	66,749	9,985	0,74
Punto 9	33,995	44,647	78,642	1,210	2,791	0,371	0,306	5,517	65,601	8,410	0,76
Punto 10	34,156	42,735	76,891	1,216	2,672	0,240	0,197	3,550	63,634	5,579	0,80
Punto 11	38,661	45,367	84,028	1,377	2,837	0,083	0,061	1,092	61,176	1,784	0,85
Punto 12	36,683	43,409	80,092	1,306	2,714	0,102	0,078	1,405	61,489	2,284	0,85
Punto 15	45,002	53,921	98,923	1,60	3,371	0,167	0,104	1,874	61,958	3,025	0,83
Punto 16	45,59	52,093	97,683	1,62	3,257	0,011	0,006	0,117	60,201	0,194	0,88
Punto 17	45,543	53,926	99,469	1,62	3,372	0,128	0,079	1,427	61,511	2,320	0,84
Punto 18	45,679	53,363	99,042	1,63	3,336	0,084	0,051	0,926	61,010	1,518	0,86
Punto 59	41,793	48,673	90,466	1,49	3,043	0,067	0,045	0,812	60,896	1,334	0,86
Punto 60	39,303	49,029	88,332	1,40	3,065	0,267	0,191	3,433	63,517	5,404	0,80

Tabla 5: Tabla de datos para calcular el contenido en agua (% en peso), de acuerdo con Day & Jones (2008) en una lámina parda del estromatolito opalino. A partir de los datos considerados válidos (relación de Si/O iguales o inferiores a 0.87).

Lámina BLANCA					
% en peso atómico					
	Si	O	Al	Si/Al	
Punto 24	32,642	45,435	0,484	67,442	
Punto 25	40,409	49,94	0,366	110,407	
Punto 26	37,204	49,542	0,458	81,231	
Punto 27	40,744	52,088	0,564	72,241	
Punto 28	39,132	48,874	0,498	78,578	
Punto 29	38,488	49,626	1,12	34,364	
Punto 30	39,423	49,225	0,486	81,117	
Punto 31	39,895	48,783	0,993	40,176	
Punto 32	40,575	51,767	0,484	83,833	
Punto 33	45,361	56,052	0,471	96,308	
Punto 34	45,665	50,683	0,374	122,099	
Punto 35	47,298	57,021	0,377	125,459	
Punto 36	45,294	50,06	0,418	108,359	
Punto 37	42,88	48,326	0,344	124,651	
Punto 38	46,727	55,354	0,475	98,373	
Punto 39	47,415	51,964	0,558	84,973	
Punto 40	44,13	55,158	0,515	85,689	
Punto 41	44,981	55,066	0,503	89,425	
Punto 42	47,292	58,932	1,597	29,613	
Punto 43	45,026	51,875	0,364	123,698	
Punto 44	47,562	52,438	-	-	
Punto 45	45,628	51,407	0,342	133,415	
Punto 46	46,356	52,44	0,31	149,535	
Punto 47	43,451	48,701	0,624	69,633	
Punto 48	44,919	47,188	-	-	
Punto 49	44,152	48,159	0,364	121,297	
Punto 50	46,423	51,792	0,316	146,908	
Punto 51	43,161	46,611	0,352	122,616	
Punto 52	48,916	54,879	0,347	140,968	
Punto 53	44,823	48,043	0,435	103,041	
Punto 54	44,753	44,666	0,291	153,790	
Punto 55	44,222	44,021	0,284	155,711	
Punto 56	46,826	52,71	0,464	100,918	
Punto 57	49,733	55,982	0,493	100,878	
Punto 58	49,04	49,566	0,652	75,215	

Tabla 6: Tabla de datos % en peso atómico de los elementos Si, O y Al, y la relación Si/Al que contiene la lámina blanca analizada.

Lámina PARDÁ					
% en peso atómico					
	Si	O	Al	Si/Al	
Punto 1	40,985	51,902	0,399	102,719	
Punto 2	36,855	48,891	0,748	49,271	
Punto 3	42,657	52,971	0,722	59,082	
Punto 4	38,843	51,577	0,659	58,942	
Punto 5	36,8	46,189	0,709	51,904	
Punto 6	35,445	46,744	0,622	56,986	
Punto 7	35,325	47,338	0,631	55,983	
Punto 8	34,64	45,082	0,764	45,340	
Punto 9	34,51	42,956	0,403	85,633	
Punto 10	39,128	45,629	0,511	76,571	
Punto 11	37,494	43,868	0,899	41,706	
Punto 12	37,648	42,53	0,38	99,074	
Punto 13	46,725	56,901	0,613	76,223	
Punto 14	45,486	53,193	0,529	85,985	
Punto 15	46,135	52,386	0,586	78,729	
Punto 16	46,149	54,271	0,661	69,817	
Punto 17	46,148	53,625	0,51	90,486	
Punto 18	45,37	49,883	0,454	99,934	
Punto 19	44,945	49,757	0,62	72,492	
Punto 20	45,996	49,237	0,345	133,322	
Punto 21	45,887	50,923	0,394	116,464	
Punto 59	42,326	48,967	0,574	73,739	
Punto 60	39,862	49,374	0,63	63,273	
Punto 61	41,886	46,66	0,553	75,743	
Punto 62	44,38	46,578	0,342	129,766	
Punto 63	44,241	47,778	0,388	114,023	
Punto 64	44,426	48,416	0,472	94,123	
Punto 65	45,665	46,647	0,457	99,923	
Punto 66	45,996	48,425	0,64	71,869	
Punto 67	46,246	45,426	0,521	88,764	
Punto 68	46,526	52,31	0,991	46,949	
Punto 69	48,521	48,192	0,674	71,990	
Punto 70	44,467	41,242	0,443	100,377	
Punto 71	49,615	49,809	0,721	68,814	
Punto 72	49,319	51,62	0,66	74,726	
Punto 73	45,442	44,123	0,764	59,479	
Punto 74	50,548	50,05	0,924	54,706	
Punto 75	50,915	47,19	0,625	81,464	
Punto 76	53,574	49,89	0,786	68,160	
Punto 77	47,463	45,696	0,637	74,510	
Punto 78	47,463	45,696	0,637	74,510	

Tabla 7: Tabla de datos % en peso atómico de los elementos Si, O y Al, y la relación Si/Al que contiene la lámina parda analizada.

6.2.2.4 Conclusiones parciales

La cueva de Branca Opala presenta 3 tipos principales de depósitos silíceos: estromatolitos opalinos, restos vegetales silicificados con recubrimientos estromatolíticos y sedimentos volcanoclásticos; además también se observan otros depósitos cercanos localizados en el exterior, como son las tobas silíceas, formadas por restos vegetales silicificados y los recubrimientos estromatolíticos opalinos, muy similares a los de los espeleotemas. Tanto los estromatolitos como los restos vegetales silicificados están formados únicamente por ópalo-A y no muestran signos importantes de cambios diagenéticos, facilitando la observación de las texturas y estructuras más primarias, y permitiendo el estudio detallado de su génesis.

Todos los estromatolitos opalinos se encuentran por debajo de un nivel fósil de agua muy bien definido y continuo, indicando unas condiciones de formación subacuáticas, dentro de un paleolago. Se sugiere un sistema relativamente cerrado y tranquilo durante el crecimiento estromatolítico ya que la entrada norte no existía y los patrones internos de los estromatolitos no muestran discontinuidades. Actualmente, los estromatolitos opalinos se encuentran en condiciones subaéreas y tapizados por un recubrimiento exterior duro, lo que sugiere una parada en su crecimiento.

Los estromatolitos marcan los límites del paleolago. A partir de la homogénea distribución de los estromatolitos definidos como tipo I y II, se sugiere una altura de la columna de agua del paleolago más o menos igual a lo largo de gran parte de la cueva. En cambio, los estromatolitos definidos como tipo III (costras estromatolíticas) solo se encuentran en la entrada sur, indicando aguas menos profundas. Por otra parte, los estromatolitos en forma de nube “clouds” que recubren parte del techo, indican que estas zonas de la cueva estuvieron totalmente inundadas.

Se observaron diferentes estructuras filamentosas (bacterias) dentro de los estromatolitos subacuáticos, en los recubrimientos estromatolíticos de los restos vegetales silicificados dentro y fuera de la cueva, y en el cemento de los poros de la roca volcánica. Esto apunta a una colonización bacteriana intensa a lo largo de la cueva y en pequeños charcos exteriores donde se encuentran las tobas silíceas. Los estromatolitos opalinos subacuáticos están formados por diferentes capas de crecimiento, observándose en cada una de ellas distintas comunidades bacterianas. Estas capas principales se formaron cuando el sistema era relativamente cerrado, oscuro y en un paleolago estable, por lo tanto, los cambios de estas comunidades bacterianas no pueden explicarse por variaciones de la energía del agua, o por fluctuaciones del nivel del agua, y/o por variaciones de la intensidad de la luz.

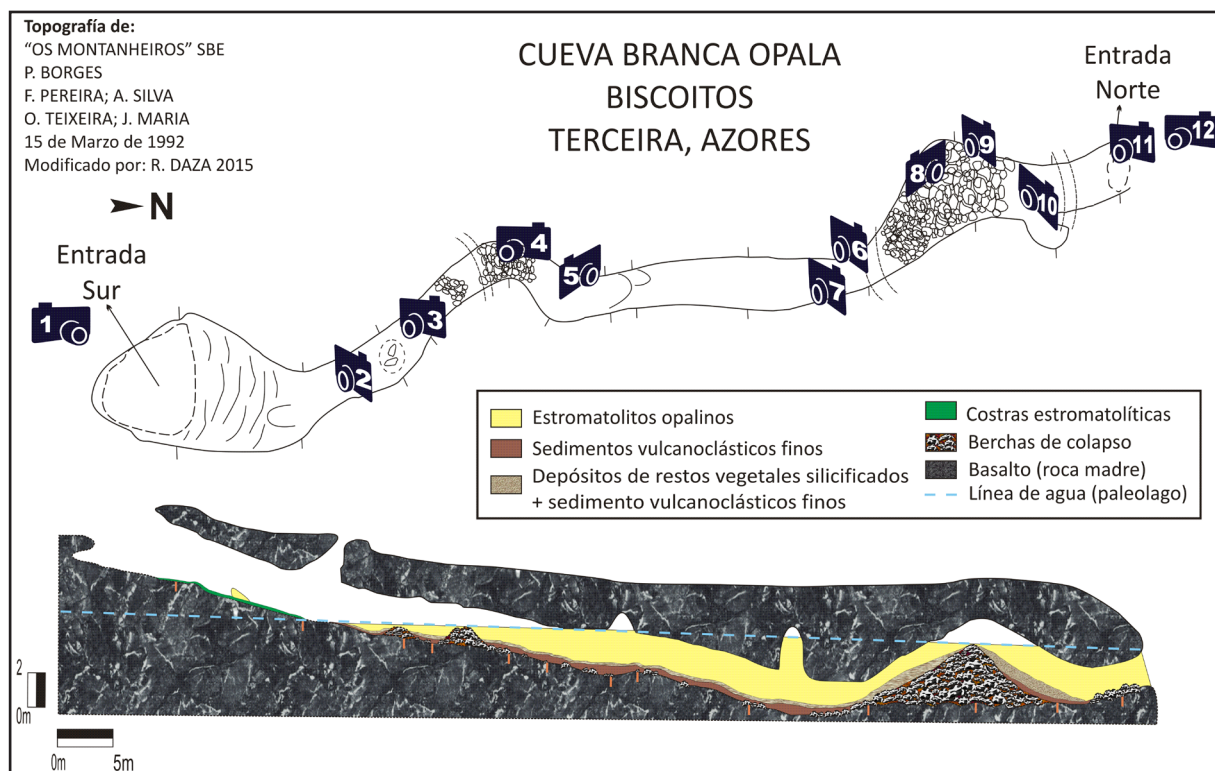
El estudio del contenido de agua del ópalo que forma las microlaminaciones en los estromatolitos ha determinado que la microlámina parda tiene una proporción parecida de agua que la lámina blanca. La cantidad de aluminio que contienen ambas láminas, es diferente

donde la microlámina parda es más rica en aluminio que la blanca. Esto muestra una relación lógica entre el color, y la concentración de impurezas en las láminas.

La fuente de la sílice que causó la formación de los estromatolitos opalinos subacuáticos y provocó la intensa silicificación observada en la cueva y en sus proximidades, fosilizando los restos vegetales sumergidos en la cueva y constituyendo las tobas silíceas del exterior, no puede explicarse por una simple lixiviación de aguas meteóricas de las rocas volcánicas, suelos y depósitos volcanoclásticos. El conjunto de rocas silíceas encontradas, sugiere una fuente de sílice con influencia hidrotermal local en el tubo de Branca Opala y en sus alrededores, que daría una alta supersaturación de sílice en las aguas y una rápida precipitación de sílice. No obstante, este origen hidrotermal planteado, no pudo confirmarse en el estudio geoquímico de elementos mayores, menores y tierras raras, ya que todos los elementos susceptibles de señalar este origen, no se encontraron asociados a las fases opalinas.

Galería Fotográfica

Itinerario de Sur a Norte del tubo lávico de Branca Opala. Fotógrafo: Roberto F. García. Modelos: Carolina Ruiz y Raquel Daza (espeleofoto.com)



Topografía de la cueva Branca Opala.



Foto 1. Entrada Sur del tubo lávico



Foto 2. Entrada Sur, costras estromatolíticas recubriendo el suelo.



Foto 3. Detalle de una ventana al exterior (Skylight) cerca de la entrada Sur.



Foto 4. Detalle del túnel con estromatolitos opalinos botroidales por debajo de la marca fósil de agua.



Foto 5. Techo del tunel recubierto de espeloetemas estromatolíticos opalinos tipo "couds".



Foto 6. Detalle de un tronco silicificado incorporado en el túnel lávico.



Foto 7. Detalle de la entrada a la Sala 1. Pared recubierta de estromatolitos botroidales.



Foto 8. Sala 1, la más grande de la cueva, con unas dimensiones de 5m de alto y 10 m de ancho.



Foto 9. Restos silicificados (troncos y pequeñas ramas) en el suelo de la Sala 1.



Foto 10. Paredes de la Sala 1 recubiertas de estromatolitos opalinos (espeleotemas botroidales).



Foto 11. Túnel N-S pasada la Sala 1. Acumulacion de sedimentos vulcanoclásticos finos (> 0,5 m de profundidad), con grietas de desecacion.



Foto 12. Entrada Norte del tubo lávico de Branca Opala.

6.2.3 Algar do Carvão



Estalactitas y coladas opalinas de grandes dimensiones

6.2.3.1 Introducción

Forti (2005), destaca que los espeleotemas de sílice encontrados en la cueva de Algar do Carvão se diferencian de los citados en la bibliografía, por presentar un gran volumen y espesor. Su localización en una Isla con vulcanismo activo reciente (França et al. 2003), plantea la hipótesis de una posible influencia hidrotermal (Daza & Bustillo, 2014) en la formación de estos espeleotemas. En este capítulo se describen las características principales de la sima y se estudian los espeleotemas definiendo los diferentes tipos petrológicos y su génesis.

6.2.3.2 Características generales

La cueva de Algar do Carvão se compone de dos partes: 1) la primera corresponde a la parte más antigua de la cueva. Está relacionada con una actividad volcánica de naturaleza silíceá, y formada por lavas traquíticas (SiO_2 - 66%) de 3.200 años de edad; y 2) la parte más reciente, la cual, corresponde a una chimenea de un cono volcánico basáltico que estuvo activo aproximadamente hace unos 2.000 años (Forjaz et al. 2004; Nunes et al. 2004), y que se denomina el cono de escorias Algar do Carvão.

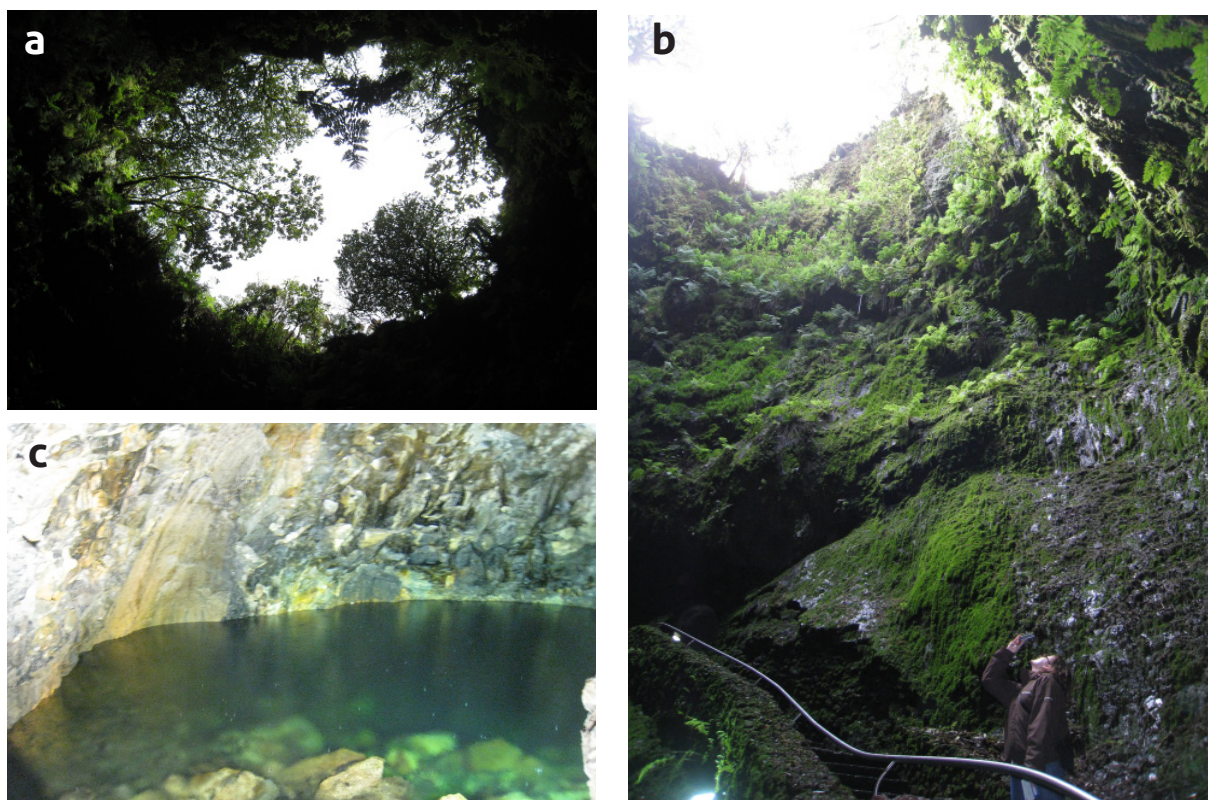


Fig. 6.2: Sima de Algar do Carvão. (a) Apertura de la chimenea, corresponde a la entrada natural de la cueva y presenta unas dimensiones de 17x27 m. (b) Visión general de la chimenea volcánica de 45 m de la cueva. (c) Lago localizado al fondo de la cavidad.

Este cono produjo una extensa colada lávica, que inundó la caldera de Guilherme Moniz, y se movió hasta la costa sur, y hacia el NE. La apertura de la chimenea corresponde a la boca de la sima, presenta unas dimensiones de 17x27 m (Fig. 6.2b), y prosigue con un conducto vertical de 45 m de desnivel (Fig. 6.2b), correspondiendo a la chimenea volcánica (Fig. 6.2b); a continuación, se desarrolla una rampa, formada por depósitos de gravedad con otro desnivel en vertical de 80 m. En total, hay una caída en vertical de 125 m que desemboca en un lago (Fig. 6.2c), que en los meses de lluvia puede alcanzar entre 15-20 m de profundidad, y en los meses de verano, puede llevar a secarse (Carvalho et al. 2004). La extensión total horizontal de la cueva es de unos 90m, incluyendo dos salas abovedadas localizadas por encima del lago.

6.2.3.3 Tipos de espeleotemas

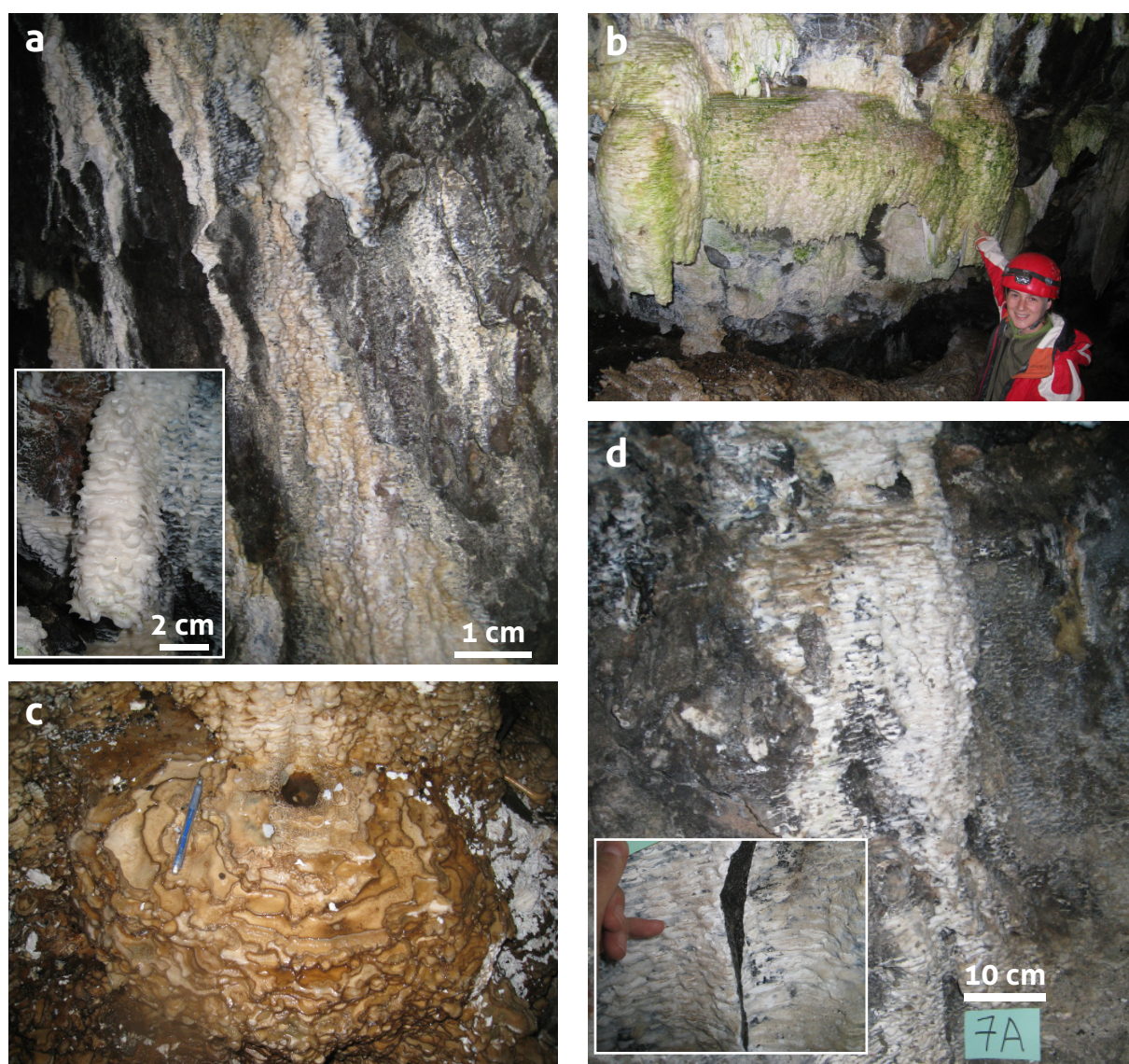


Fig. 6.3: Espeleotemas de la cueva de Algar do Carvão. (a) Estalactitas blancas y ocre que surgen a través de grietas del techo de la cueva, y detalle de una de ellas. (b) Estalactitas blancas en forma de campana. (c) Estalagmita con numerosos gours conocida como la estalagmita de "huevo frito". (d) Recubrimiento (flowstone) de pared de color blanco. Detalle de la superficie.

En esta sima se observan tres tipos diferentes de espeleotemas de gran volumen: a) estalactitas (Fig. 6.3a y b) en el techo, que presentan hasta 1 m de longitud y 40-50 cm de diámetro. En este grupo también se incluye una variedad de estalactitas en forma de campanas y/o cortinas (Fig. 6.3b), de más 1 m de longitud y más de 50 cm de diámetro; b) estalagmitas de <1 m de diámetro y 50 cm de altura; este grupo incluye un tipo especial de estalagmitas conocidas en el lenguaje espeleológico como "estalagmitas de huevo frito" (Fig. 6.3c); y c) coladas y finos revestimientos de paredes, también conocidos como flowstones, con pequeños gours (Fig. 6.3d).

Las estalactitas y estalagmitas se forman por un goteo casi continuo de aguas de infiltración que pasan a través de fracturas de la roca volcánica. Los recubrimientos se forman por aguas de escorrentía que salen por las grietas y bañan las paredes de la cueva.

Todos los espeleotemas están formados por una intercalación de láminas paralelas de 1-3 mm de espesor, de distintas tonalidades de blancos y diferentes grados de transparencia, algunas de ellas son de color blanco mate y otras transparentes (Fig. 6.4a y b), y pueden presentar pequeños gours colmatados que presentan el mismo tipo de laminación (Fig. 6.4c).



Fig. 6.4: Estructura laminada de los espeleotemas silíceos de Algar do Carvão. (a) Colada formada por laminaciones. (b) Detalle de las laminaciones (1-3 mm de espesor) con distintas tonalidades de blancos. (c) Corte de un gour de estalagmita que presenta laminación paralela en su interior y ondulada en la parte concava.

6.2.3.4 Mineralogía por Difracción de Rayos X (DRX)

Los espeleotemas estudiados están formados por ópalo-A en un 95-100%, pudiendo incluir <5% de minerales accesorios como feldespatos, piroxenos y micas. El ópalo A ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) se caracteriza por presentar una banda prominente entre $15-30^\circ 2\theta$, con un máximo centrado alrededor de $22^\circ 2\theta$ ($\sim 4 \text{ \AA}$) (Jones & Segnit, 1971), y una anchura total a mitad de la altura (FWHM) que varía entre 6 y $7^\circ 2\theta$, con una media de $6,77^\circ 2\theta$ (Fig. 6.5), lo que determina un ópalo-A desordenado (Herdianita et al. 2000). Dentro de esta banda no se definen otros picos, que puedan ser atribuidas a ópalo-C, ópalo-CT o cuarzo.

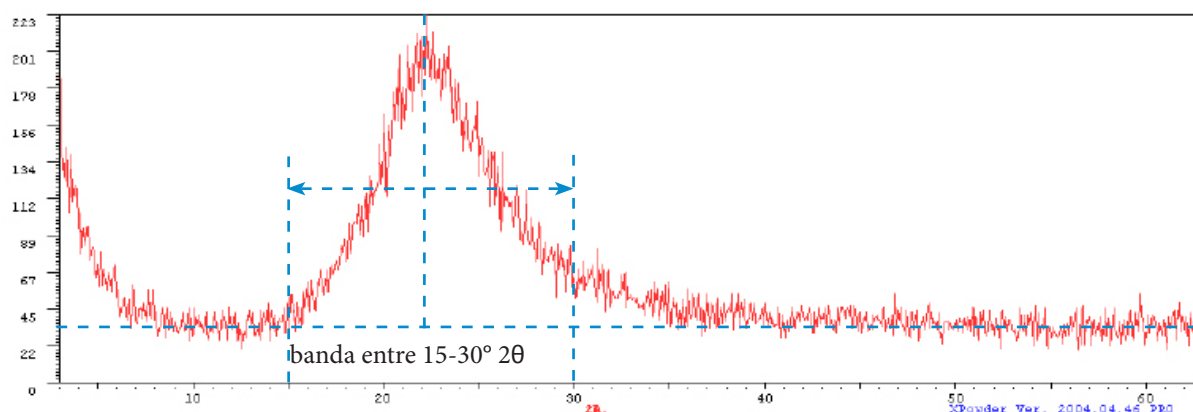


Fig. 6.5: Difractograma de Rayos X donde se observa el gráfico correspondiente al ópalo-A, caracterizado por una banda prominente entre 15-30° 2θ con un máximo centrado alrededor de 22° 2θ (~ 4 Å) y una anchura total a mitad de la altura (FWHM) entre 6 y 7° 2θ.

6.2.3.5 Contenido en agua del ópalo de los espeleotemas silíceos

El contenido en agua del ópalo-A de las microlaminaciones blancas y transparentes fue obtenido con la misma metodología que en la cueva de Branca Opala. Se han descartado la mayoría de los análisis obtenidos por que las relaciones Si/O_2 superaban el 0.87 teórico en la mayoría de los puntos analizados. Según los análisis realizados, el contenido en agua del ópalo-A en estas microlaminaciones varía de 10.1 a 0.3% en peso de agua (Tabla 8 y 9). Los datos fiables indican que las microlaminaciones blancas contienen un $3.905 \pm 3.20\%$ en peso de agua (Tabla 8), y por otro lado, las láminas transparentes un $4.41 \pm 3.13\%$ en peso de agua (Tabla 9), mostrando, por lo tanto, un mayor contenido en peso de agua las microlaminaciones transparentes que las microlaminaciones blancas.

6.2.3.6 Estructura a microescala y observaciones en MEB

El estudio petrográfico, realizado en las estalactitas y recubrimientos de la sima de Algar do Carvão, revela una estructura interna definida por finas laminaciones milimétricas y submilimétricas (50-700 μm), alternándose los colores blancos y transparentes con los pardos. Las laminaciones se disponen de forma paralela (Fig. 6.6a), excepto cuando se forman gours, donde las laminaciones se ondulan (Fig. 6.6b).

Mediante MEB se observa que los espeleotemas estudiados están formados por microesferas de ópalo-A (0.3-0.5 μm de diámetro) dispuestas en microlaminas, con aspecto liso o grumoso, de unos 5-10 μm de espesor (Fig. 6.7a y b). En ocasiones, las microlaminaciones se adaptan al relieve de la roca volcánica y presentan ondulaciones, igual que en los gours (Fig. 6.7b). Las microlaminaciones más grumosas suelen ser también más porosas y contienen marcas y moldes de filamentos bacterianos (Fig. 6.7c), siendo más escasos o inexistentes en las microlaminaciones de aspecto liso (Fig. 6.7d).

Microlámina BLANCA											
	% en peso Si	% en peso O	Totales	Moles Si	Moles O	Moles exceso O	n Moles H ₂ O	Masa H ₂ O	Masa Opal	Total % en peso H ₂ O en ópalo	Si/O
Punto 10	43,495	55,196	98,691	1,549	3,451	0,354	0,228	4,115	64,199	6,409	0,79
Punto 11	40,869	50,638	91,508	1,455	3,166	0,256	0,176	3,166	63,250	5,006	0,81
Punto 15	50,718	53,939	104,657	1,81	3,372	-0,239	-0,132	-2,387	57,697	-4,136	0,94
Punto 16	50,959	54,999	105,958	1,81	3,439	-0,190	-0,105	-1,888	58,196	-3,244	0,93
Punto 17	50,881	53,433	104,314	1,81	3,341	-0,282	-0,156	-2,809	57,275	-4,904	0,95
Punto 18	49,991	51,187	101,178	1,78	3,200	-0,360	-0,202	-3,639	56,445	-6,447	0,98
Punto 19	49,867	53,955	103,822	1,78	3,373	-0,178	-0,100	-1,802	58,282	-3,092	0,92
Punto 20	49,518	54,511	104,029	1,76	3,408	-0,118	-0,067	-1,206	58,878	-2,048	0,91
Punto 21	48,888	53,428	102,316	1,74	3,341	-0,141	-0,081	-1,458	58,626	-2,487	0,92
Punto 22	46,932	50,422	97,354	1,67	3,153	-0,190	-0,113	-2,043	58,041	-3,520	0,93
Punto 23	44,908	48,555	93,463	1,60	3,036	-0,162	-0,101	-1,827	58,257	-3,135	0,92
Punto 24	44,639	51,096	95,735	1,59	3,195	0,016	0,010	0,180	60,264	0,299	0,87
Punto 25	47,331	51,34	98,671	1,69	3,210	-0,161	-0,095	-1,716	58,368	-2,940	0,92
Punto 26	45,478	50,643	96,121	1,62	3,166	-0,072	-0,045	-0,803	59,281	-1,354	0,90
Punto 27	45,17	49,588	94,758	1,61	3,100	-0,116	-0,072	-1,302	58,782	-2,214	0,91
Punto 28	45,436	48,297	93,733	1,62	3,020	-0,216	-0,133	-2,404	57,680	-4,167	0,94
Punto 29	48,273	51,727	100	1,72	3,234	-0,203	-0,118	-2,132	57,952	-3,679	0,93
Punto 30	44,063	48,483	92,546	1,57	3,031	-0,106	-0,068	-1,222	58,862	-2,077	0,91

Tabla 8. Tabla de datos para calcular el contenido en agua (% en peso), de acuerdo con Day & Jones (2008) en microláminas blancas de un espeleotema opalino. A partir de los datos considerados válidos (relación de Si/O iguales o inferiores a 0.87).

Microlámina TRANSPARENTE											
	% en peso Si	% en peso O	Totales	Moles Si	Moles O	Moles exceso O	n Moles H ₂ O	Masa H ₂ O	Masa Opal	Total % en peso H ₂ O en ópalo	Si/O
Punto 1	45,146	57,664	102,810	1,607	3,605	0,390	0,243	4,376	64,460	6,789	0,78
Punto 2	44,665	54,524	99,189	1,590	3,409	0,228	0,144	2,587	62,671	4,128	0,82
Punto 3	50,601	63,463	114,063	1,802	3,968	0,365	0,202	3,645	63,729	5,720	0,80
Punto 4	49,975	58,141	108,116	1,779	3,635	0,076	0,043	0,773	60,857	1,271	0,86
Punto 5	50,114	67,793	111,906	1,784	4,239	0,670	0,375	6,764	66,848	10,119	0,74
Punto 6	48,715	58,492	107,207	1,735	3,657	0,188	0,108	1,953	62,037	3,149	0,83
Punto 7	48,063	54,001	102,064	1,711	3,376	-0,046	-0,027	-0,487	59,597	-0,818	0,89
Punto 8	49,569	53,293	102,862	1,765	3,332	-0,198	-0,112	-2,019	58,065	-3,477	0,93
Punto 9	48,86	55,969	104,829	1,740	3,499	0,020	0,011	0,207	60,291	0,343	0,87
Punto 31	46,828	56,83	103,658	1,67	3,553	0,219	0,131	2,361	62,445	3,781	0,82

Tabla 9. Tabla de datos para calcular el contenido en agua (% en peso), de acuerdo con Day & Jones (2008) en microláminas transparente de un espeleotema opalino. A partir de los datos considerados válidos (relación de Si/O iguales o inferiores a 0.87).

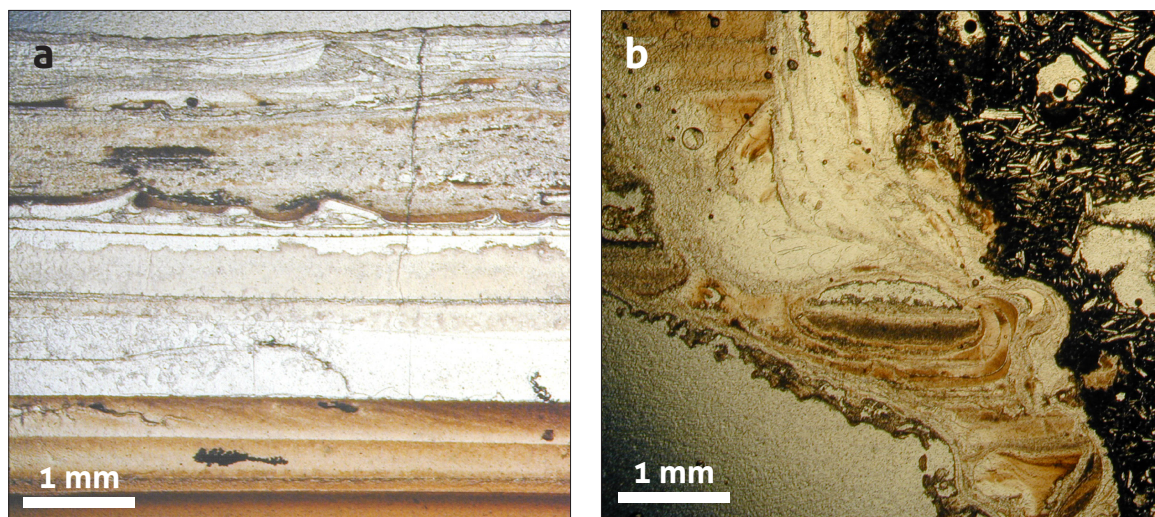


Fig. 6.6: Imágenes de láminas delgadas de los espeleotemas opalinos. (a) Laminaciones paralelas (50-700 μm) blancas y pardas de una estalactita opalina, y (b) Laminación ondulada en la formación de un gour de una estalagmita.

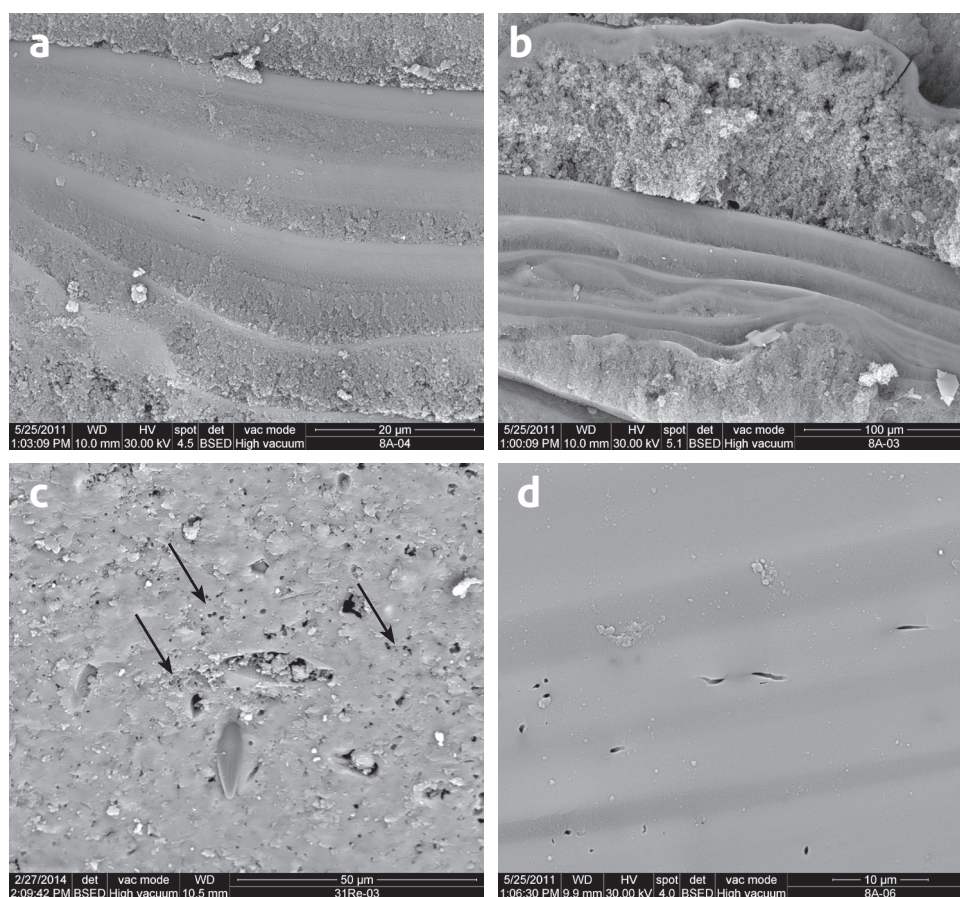


Fig. 6.7: Imágenes MEB de los espeleotemas síliceos de Algar do Carvão. (a) Intercalación de microlaminaciones (5-10 μm) con aspecto liso y grumoso, en disposición paralela. (b) Ondulación de las microlaminaciones en un microgour. (c) Microlaminación grumosa donde se observa huecos esféricos (flechas) correspondientes a secciones transversales de filamentos bacterianos y además secciones de diatomeas. (d) Detalle de una microlamina de aspecto liso con escasas evidencias de actividad microbiana.

6.2.3.6 Discusión y conclusiones parciales

La presencia de ópalo es habitual en los tubos de lava (Hill y Forti, 1997), sin embargo, es menos frecuente que aparezca en gran cantidad. En la sima de Algar do Carvão, los espeleotemas de sílice son los más grandes descritos hasta el momento y están compuestos únicamente por ópalo-A. El hecho de que se encuentre sólo esta fase mineral, siendo la más amorfa de la sílice, sugiere que los espeleotemas no han sufrido casi diagénesis por envejecimiento (Lynne et al. 2008), por lo que se consideran relativamente recientes.

Las estalactitas y estalagmitas estudiadas presentan ocasionalmente estructuras filamentosas, que por su forma y tamaño son interpretadas como moldes y marcas de bacterias filamentosas. La existencia de filamentos en espeleotemas formados por ópalo-A, ha sido mencionada en algunas ocasiones en cuevas (Willems et al. 2002, Aubrecht et al. 2008, 2012; Miller et al. 2014).

Los valores del contenido de agua del ópalo-A en las microlaminaciones de los espeleotemas silíceos de Algar do Carvão oscilan de 10.1 a 0.3% en peso. Day & Jones (2008) encuentran en sus depósitos silíceos de geiseres de Nueva Zelanda, valores que varían de 12.1 a 2.1% en peso, donde los valores altos indican la formación de estos depósitos en aguas calientes.

La gran abundancia de sílice que se observa en la cueva no puede explicarse por una simple lixiviación de las rocas volcánicas adyacentes, así que sugiere una fuente de sílice con influencia hidrotermal (Daza, et al. 2014).

El proceso de ebullición que sucede en la parte superior de los sistemas geotérmicos se acompaña de la transferencia de gases ácidos (CO_2 y H_2S) al vapor resultante (Fig. 6.8 y 6.8a). Este vapor, puede penetrar de la superficie como actividad fumarólica, o bien, condensarse en las aguas subterráneas poco profundas, acidificándolas (Fig. 6.8a y b). Estas aguas superficiales ácidas, disolverían los minerales de los suelos y/o rocas volcánicas, provocando un fuerte enriquecimiento en sílice en ellas (Fig. 6.8b y c). Si aceptamos esta hipótesis en el caso de la sima de Algar do Carvão, el flujo de agua, cargada en sílice, pasaría a través de las fracturas que hay en la roca adjacente a la cueva. Al salir a la cavidad, sufriría un cambio en las condiciones red-ox, y en el pH, que daría lugar a la precipitación general de la sílice (Fig 6.8 y 6.8c). Localmente las bacterias existentes en el medio serían englobadas en las fases opalinas precipitadas.

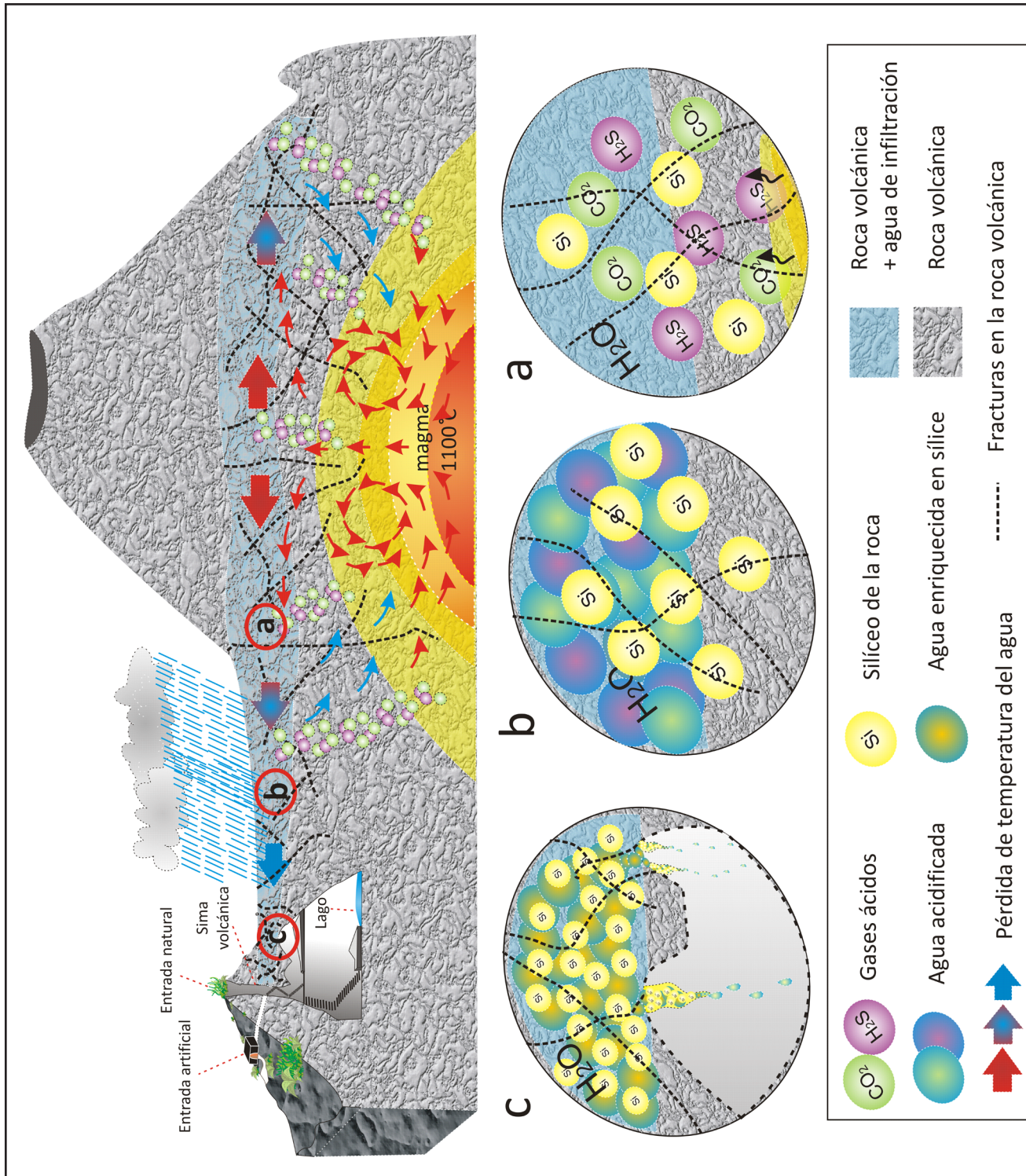
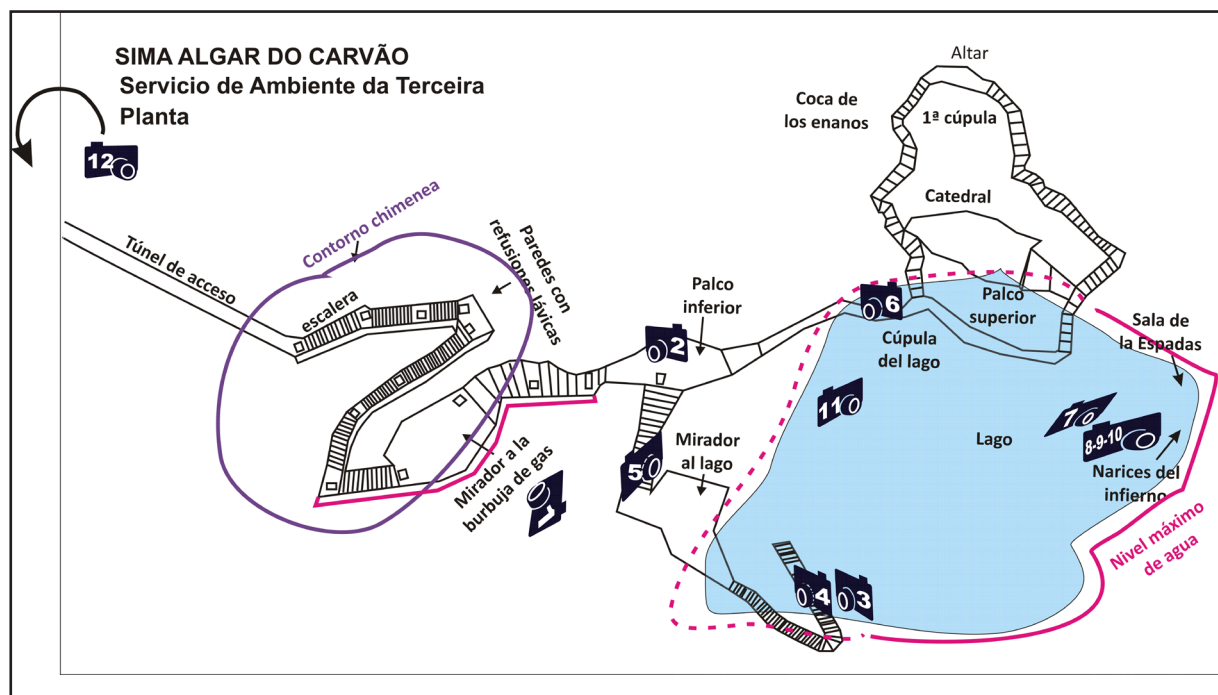


Fig. 6.8: Esquema hipotético de la formación de los espeleotemas de Algar do Carvão. (a) Proceso de transferencia de gases ácidos (CO_2 y H_2S) al vapor resultante que sucede en la parte superior de los sistemas geotérmicos. (b) El vapor ácido se condensa en las aguas subterráneas poco profundas, acidificándolas. Estas aguas superficiales ácidas, disolverían los minerales de los suelos y/o rocas volcánicas, provocando un fuerte enriquecimiento en sílice en ellas. (c) Estas aguas cargadas en sílice, pasaría a través de las fracturas que hay en la roca adyacentes a la cueva, al salir a la cavidad daría lugar a la precipitación general de la sílice.

Galería Fotográfica

Itinerario desde la entrada hasta los -125 m de desnivel de la Sima Algar do Carvão. Fotógrafo: Roberto F. García. Modelos: Carolina Ruiz y Raquel Daza (espeleofoto.com)



Topografía de la sima Algar do Carvão.



Foto 1. Entrada natural a la sima. Chimenea volcánica de - 45 m.



Foto 2. Vastos recubrimientos de ópalo-A en las paredes de la sima formados por aguas de infiltración que corren por las paredes a partir de fracturas.



Foto 3. Colada opalina que recubre un caos de bloques.



Foto 4. Estalactita en forma de campana al final de la colada opalina de la foto 3.



Foto 5. Grandes coladas opalinas que tapizan parte de la rampa de caos de bloques, al principio del segundo desnivel de -80m.



Foto 6. Techo de la cúpula del lago lleno de estalactitas en forma de campana.



Foto 7. Detalle de una estalagmita tipo "huevo frito".



Composición fotos 8, 9 y 10. (8) Izquierda. Voluminosas estalactitas, estalagmitas y recubrimientos de pared. (9) Derecha superior: detalle de una estalagmita con gour. (10) Derecha inferior: detalle de pequeñas perlas de ópalo, cementadas en los gour.



Foto 11. Lago situado en el fondo de la sima Algar do Carvão.



Foto 12. Salida y entrada de la sima turística de Algar do Carvão.

6.2.4 Análisis comparativo entre la composición isotópica de los espeleotemas de sílice en la sima de Algar do Carvão y Branca Opala.

6.2.4.1 Introducción

En general, los espeleotemas de sílice estudiados en las cuevas Algar do Carvão y Branca Opala, se diferencian de los citados en la bibliografía, por presentar un gran volumen, espesor. El planteamiento de la hipótesis de una posible influencia hidrotermal en su formación (Daza & Bustillo, 2014a; Daza et al. 2014), como ya se explicó anteriormente, es debido a su localización en una isla con vulcanismo activo reciente (França et al. 2003).

En la sima de Algar do Carvão, constituida a partir de una chimenea volcánica antigua y parte de una cámara magmática (Borges et al. 1992), los espeleotemas de sílice descritos en los capítulos anteriores (estalactitas, estalagmitas, coladas y recubrimientos), se formaron por un goteo casi continuo de aguas meteóricas de infiltración que pasan a través de fracturas de las rocas volcánicas que constituyen la cavidad. En cambio, el tubo de lava de Branca Opala, presenta un tipo de espeleotemas muy diferentes (estromatolitos opalinos) formados en condiciones subacuáticas (Daza & Bustillo, 2014a).

El objetivo de este estudio sobre la composición isotópica en $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ y $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ de los espeleotemas silíceos de ambas cuevas, es conocer y determinar sus características geoquímicas y el grado de influencia hidrotermal en su formación.

6.2.4.2 Composición isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ y δD) de espeleotemas silíceos en las cuevas volcánicas de Algar do Carvão y Branca Opala (Isla Terceira, Azores, Portugal) / *Isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ y δD) of silica speleothems of the Algar do Carvão and Branca Opala volcanic caves (Terceira Island, Azores, Portugal)*



Estudios Geológicos
julio-diciembre 2014, 70(2), e010

ISSN-L: 0367-0449

doi: <http://dx.doi.org/10.3989/egeol.41717.315>

Composición isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ y δD) de espeleotemas silíceos en las cuevas volcánicas de Algar do Carvão y Branca Opala (Isla Terceira, Azores, Portugal)

Isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ y δD) of silica speleothems of the Algar do Carvão and Branca Opala volcanic caves (Terceira Island, Azores, Portugal)

R. Daza¹, M.A. Bustillo¹, C. Recio², M.R. Carvalho³, J.C. Nunes⁴

¹ Departamento de Geología. Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSIC, C/ José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid.
Email: raquel.daza@mncn.csic.es

² Laboratorio de Isótopos Estables. Facultad de Ciencias. Plaza de la Merced s/n., 37008 Salamanca

³ Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Geologia, CeGUL, Ed. C6, Campo Grande, 1749-016, Lisboa, Portugal

⁴ Departamento de Geociências, Universidade dos Açores, Azores, 9501-801, Ponta Delgada

RESUMEN

Las cuevas de Algar do Carvão (una sima volcánica de génesis compleja) y Branca Opala (un tubo volcánico) se diferencian de otras cuevas de la isla de Terceira por tener espeleotemas formados sólo por ópalo. Esta composición, y el hecho de ser cuevas volcánicas, hacen pensar que el origen de la sílice pueda estar ligado a la actividad hidrotermal. El objetivo de este estudio es determinar la composición isotópica en $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ y en $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ de los espeleotemas de sílice, para determinar su impronta geoquímica y las condiciones de formación.

Las muestras estudiadas de la sima de Algar do Carvão son estalactitas y revestimientos de paredes, que se han formado en ambiente subaéreo, mientras que, las estudiadas en el tubo volcánico de Branca Opala, han sido definidas como estromatolitos silíceos subacuáticos.

Los datos de δD de los espeleotemas de ambas cuevas son relativamente parecidos ($-102,0 \pm 10,5\%$ en Branca Opala y $-103,7 \pm 11,1\%$ en Algar do Carvão) y se puede asumir que los fluidos involucrados en su formación puedan ser similares. Por otra parte, los datos del $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ revelan que los espeleotemas de Algar do Carvão presentan valores relativamente más altos ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} 39,4 \pm 0,3\%$) que los estromatolitos opalinos de Branca Opala ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} 35,2 \pm 0,8\%$). La diagénesis que sufre el ópalo A puede explicar, en parte, las diferencias observadas, pero, otros factores genéticos también están influyendo, como pueda ser el hecho de que las estalactitas de Algar do Carvão se formaran en condiciones subaéreas, con la influencia de la evaporación, mientras que los espeleotemas de Branca Opala fueran subacuáticos, o bien, que las aguas de precipitación de los espeleotemas de Branca Opala fueran hasta $10,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ más calientes que las de Algar do Carvão.

Palabras Clave: espeleotemas; ópalo-A; isótopos; tubo de lava

Recibido el 19 de marzo de 2014; Aceptado el 6 de junio de 2014; Publicado el 10 de septiembre de 2014

Citation / Cómo citar este artículo: R. Daza, et al. (2014). Composición isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ y δD) de espeleotemas silíceos en las cuevas volcánicas de Algar do Carvão y Branca Opala (Isla Terceira, Azores, Portugal). Estudios Geológicos, 70(2): e010. doi: <http://dx.doi.org/10.3989/egeol.41717.315>.

Copyright: © 2014 CSIC. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-Non Commercial (by-nc) Spain 3.0 License.

ABSTRACT

The volcanic caves of Algar do Carvão (a pit with a complex genesis) and of Branca Opala (a lava-tube cave), differ from other caves on the island of Terceira by having speleothems composed only by opal. This kind of speleothems, in volcanic caves, suggests that the silica origin can be related to hydrothermal activity. The objective of this study is to determine the speleothem isotopic composition in $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ and $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ to determine their geochemical signature and conditions of formation.

The studied samples from Algar do Carvão pit are stalactites and flowstones/*gours* that have been formed in subaerial conditions, while those from the Branca Opala lava tube have been defined as underwater silica stromatolites.

δD data of speleothems from both caves are relatively similar ($-102.0 \pm 10.5\text{‰}$ in Branca Opala and $-103.7 \pm 11.1\text{‰}$ in Algar do Carvão) and it can be assumed that the fluids involved in the silica deposition may be similar. Moreover the $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ data show that the Algar do Carvão speleothems have higher values ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} 39.4 \pm 0.3\text{‰}$), relatively to the Branca Opala stromatolites ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} 35.2 \pm 0.8\text{‰}$). The diagenesis that affected the opal A may explain, in part, the observed differences. However, other genetic factors are also influencing such as the fact that Algar do Carvão stalactites are formed in sub aerial conditions, under the influence of evaporation processes, while Branca Opala speleothems were formed in underwater conditions. However, it is also possible, that the water that originated the Branca Opala speleothems was 10.7 °C warmer than the water that formed the Algar do Carvão stalactites.

Keywords: speleothems; opal-A; isotopes; lava tube

Introducción

Los espeleotemas de sílice aunque son poco abundantes y de escaso espesor, se han observado en cuevas de todo el mundo (ver referencias en Hill & Forti, 1997). Aparecen principalmente, en cuevas constituidas por rocas silíceas, tales como, rocas volcánicas (Webb & Finlayson, 1987; Forti, 2005; Bustillo *et al.* 2010; Daza *et al.* 2012; Miller *et al.* 2014), granitos (Webb & Finlayson, 1987; Willems *et al.* 2002; Vidal & Vaqueiro, 2007; Cioccale *et al.* 2008; Vidal *et al.* 2010), cuarcitas y areniscas (Wray, 1999, 2011; Aubrecht *et al.* 2008, 2012). Casi todos los espeleotemas de sílice se forman en ambientes templados y húmedos, donde se favorece la alteración de los silicatos de las rocas, y se producen las soluciones ricas en sílice que acaban formado pequeños y delgados espeleotemas, en forma de recubrimientos botroidales, estalactitas, estalagmitas o *flowstones* (Hill & Forti, 1997; Forti, 2005).

En las islas Azores, estalactitas, estalagmitas, *flowstones* y vermiculaciones silíceas se pueden observar en tubos de lava y en simas formadas a partir de chimeneas volcánicas (Forti 2001, 2005). Los espeleotemas de sílice de algunas de las cuevas encontradas en Terceira (Algar do Carvão y Branca Opala) se diferencian, en general, de los referidos en la bibliografía, por presentar un gran volumen y espesor. Su emplazamiento, en una isla con vulcanismo activo reciente (França *et al.* 2003), plantea la hipótesis de una posible influencia hidrotermal (Daza & Bustillo, 2014) en la formación de estos

espeleotemas. El objetivo de este estudio es conocer la composición isotópica en $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ y $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ de los espeleotemas silíceos de las cuevas de Branca Opala y Algar do Carvão, para determinar su impronta geoquímica y las condiciones de formación.

En la sima de Algar do Carvão, constituida a partir de una chimenea volcánica antigua (Borges *et al.* 1992), se observan estalactitas, estalagmitas y *flowstones* silíceos de gran magnitud (Forti, 2005), que se forman, principalmente, por un goteo casi continuo de aguas de infiltración que pasan a través de fracturas. La cueva de Branca Opala, en cambio, se localiza en una colada lávica basáltica, y no presenta el mismo tipo de espeleotemas. En un estudio inicial, realizado en la entrada de la cueva de Branca Opala, se definieron espeleotemas de morfologías botroidales, que fueron interpretados como estromatolitos opalinos bacterianos (Bustillo *et al.* 2010) debido a su estructura interna, de microlaminaciones compactas y porosas, y a las formas filamentosas que los constituían. Estudios posteriores, realizados dentro de la cueva, han clasificado por tipos los espeleotemas silíceos, determinando que los más abundantes son estromatolitos opalinos (Daza *et al.* 2012; Daza & Bustillo, 2014).

Situación geológica y características de las cuevas

La Isla de Terceira forma parte del archipiélago de las islas Azores, situado en el norte del Océano Atlántico, a unos 1600 km de Europa. Está formado por nueve islas de origen volcánico, separadas en

tres grupos principales: al oeste, las islas de Flores y Corvo; en el grupo central, las islas de Graciosa, Terceira, São Jorge, Pico y Faial; y al este, las islas de São Miguel y Santa María. El archipiélago se extiende por más de 600 km a lo largo de la Falla Azores-Gibraltar (Fig. 1A). Las islas se crearon a partir de la acumulación de productos volcánicos (inicialmente coladas lávicas) en el fondo oceánico, debido a la conjunción de tres placas tectónicas (França *et al.* 2003): la placa Americana al NW, la placa Euroasiática al NE y la placa africana al Sur (Fig. 1A).

La isla de Terceira está compuesta por cuatro sistemas volcánicos poligenéticos principales (Volcanes de Santa Bárbara, Pico Alto, Serra do Cume-Cinco Picos y Guilherme Moniz) y una Zona Basáltica Fisural (ZBF) (França *et al.* 2003; Nunes 2000, 2004) (Fig. 1B). Estos sistemas se desarrollaron a lo largo de una prominente fisura orientada NW-SE,

que atraviesa la Isla de Terceira, y es parte de la expresión del *Rift* de Terceira (Self & Gunn, 1976), estructura considerada por Vogt & Jung (2004) como el borde de placas segundo, en un centro expansivo hiper lento. Las rocas volcánicas de Terceira comprenden edades del Pleistoceno tardío y el Holoceno (Calvert *et al.* 2006).

El tubo de lava de Branca Opala se sitúa al NW de la isla de Terceira, cerca de Biscoitos, y en la Zona Basáltica Fisural (Fig. 1B). Está asociado a los flujos basálticos del episodio eruptivo del Sistema de Cavernícola Malha - Balcões - Chamusca, emitidos por el cono de escorias de Galiarte, y de edad inferior a 6600 y B.P (Nunes *et al.* 2014). Estos flujos se superponen a las formaciones volcánicas del sistema de Pico Alto. El complejo volcánico Pico Alto cuenta con un sistema geotérmico de alta entalpía en profundidad, según datos obtenidos en sondeos de hasta 1900 m de profundidad. Las temperaturas medidas revelaron una zona de convección, alcanzando temperaturas de 312 °C (Carvalho *et al.*, 2013). El sistema geotérmico se manifiesta en superficie a través de un campo fumarólico en la cima de Pico Alto, conocido como Fornos do Enxofre, y que está asociado a una fractura de dirección ENE-WSW. La fase gaseosa de las fumarolas se compone principalmente de CO₂ (>88%), seguido de H₂S, H₂, CH₄, N₂ y NH₃ (Ferreira, 1994). La dirección principal del flujo de salida del sistema geotérmico es hacia el N, siendo además conocido un manantial termal a nivel del mar, con características químicas que revelan un proceso de calentamiento por vapor y emisiones de CO₂ a través de los suelos.

El tubo de lava de Branca Opala, cercano a un pequeño riachuelo (Ribeira de Biscoitos), tiene una extensión de 99 m, una altura de 0,7–5 m, y una anchura de 1,6–10; está ligeramente inclinado hacia el norte. Se compone de dos entradas en los extremos del tubo: entrada sur, de 5 m de altura y 10 m de anchura, y entrada norte, de <1 m de altura y 2 m de anchura, existiendo una ventana en el techo, que conecta con el exterior, a pocos metros de la entrada sur.

La cueva turística de Algar do Carvão, está situada en la zona central de la Isla de Terceira, a unos 640 m sobre el nivel del mar, en la Zona Basáltica Fisural y cerca de la caldera de Guilherme Moniz (Nunes, 2000) (Fig. 1B). Se trata de una sima compuesta por

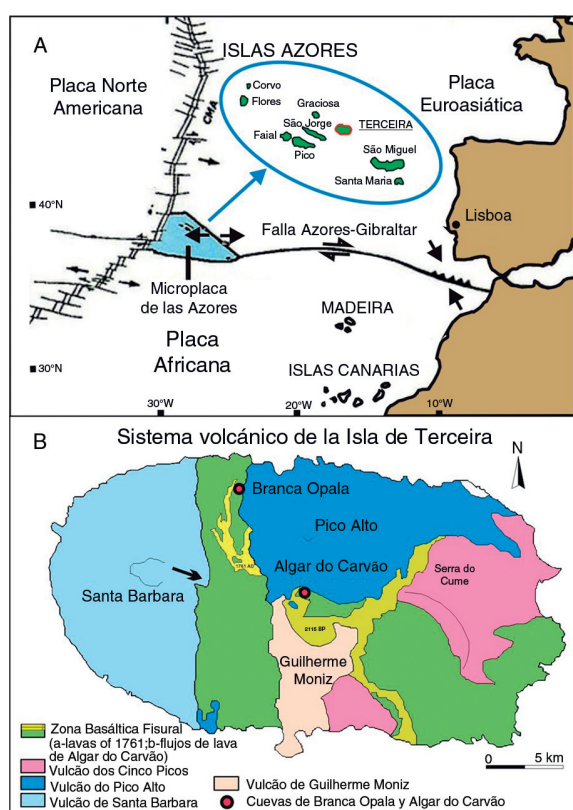


Figura 1.—(A) Localización de las Islas Azores en el marco tectónico. (B) Mapa geológico de la Isla de Terceira (Nunes, 2000). Localización de la sima de Algar do Carvão y el tubo de lava de Branca Opala.

dos partes. La parte más antigua está relacionada con una actividad volcánica de naturaleza silícea, y está formada por lavas traquíticas (SiO_2 -66%) con una edad de cerca de 3.200 años. La parte más reciente, corresponde a una chimenea de un cono volcánico basáltico que estuvo activo aproximadamente hace unos 2.000 años (Forjaz *et al.* 2004; Nunes *et al.* 2004), y que se denomina el cono de escorias Algar do Carvão. Este cono produjo una extensa colada lávica, que inundó la caldera de Guilherme Moniz, y se movió hasta la costa sur, y hacia el NE. La apertura de la chimenea corresponde a la boca de la sima, presenta unas dimensiones de 17×27 m, y prosigue con un conducto vertical de 45 m de desnivel; a continuación, se desarrolla una rampa, formada por derrubios (depósito de gravedad), y finalmente se encuentra otro desnivel en vertical. En total, hay una caída en vertical de 80 m que desemboca en un lago, que en los meses de lluvia puede alcanzar 15–20 m de profundidad, y en los meses de verano, quedarse seco (Carvalho *et al.* 2004). La extensión total horizontal de la cueva es de unos 90 m, incluyendo dos salas abovedadas localizadas por encima del lago.

Metodología

Los espeleotemas de sílice muestreados son estromatolitos opalinos del tubo de lava de Branca Opala y estalactitas y *flowstones* de la Cueva turística de Algar do Carvão.

El estudio mineralógico se llevó a cabo con Difracción de Rayos X (DRX), mediante diagramas de polvo total, utilizando un Equipo PHILIPS modelo PW1710, equipado con monocromador de grafito. El estudio petrológico fue realizado por microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM). En SEM, se trabajó sobre fragmentos de muestras metalizadas con oro, con un equipo QUANTA 2000, de la casa FEI, realizándose a la vez análisis químicos puntuales por energía dispersiva (EDS), con un equipo OXFORD Inca.

La determinación de las relaciones isotópicas de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y D/H fue realizada en el Laboratorio de Isótopos estables de la Universidad de Salamanca mediante espectrometría de masas de fuente gaseosa en modo “dual inlet”, utilizando un espectrómetro SIRA-II. Se tomaron muestras puntuales

con un microtaladro equipado con brocas de diamante, siguiendo pautas que iban desde el exterior al interior de las estalactitas, y estromatolitos. Las muestras obtenidas fueron atacadas con HCl (para eliminar posibles carbonatos), y a continuación con H_2SiF_6 (para eliminar arcillas, feldespatos, etc., si los hubiera) durante tres días a temperatura ambiente.

Sobre la muestra así obtenida, se extrajo el H_2 para conseguir la relación isotópica D/H, por deshidratación y reducción de OH^- y H_2O con U empobrecido, en una línea de vacío. La obtención de O_2 , para la determinación de la relación isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, se llevó a cabo mediante Fluorinación Láser. Los datos isotópicos del oxígeno corresponden exclusivamente al O del silicato, ya que se utilizaron las muestras que habían sido previamente deshidratadas durante el proceso de extracción del H_2 para los análisis D/H.

Resultados

Características generales

Los espeleotemas de sílice considerados en la sima de Algar do Carvão (Fig. 2A) son : a) estalactitas (Fig. 2B y C), de hasta 1m de longitud y 40–50 cm de diámetro, b) estalactitas en forma de campanas y/o cortinas (Fig. 2D), de más 1m de longitud y más de 50 cm de diámetro, y c) finos revestimientos de paredes con gours, también conocidos como *flowstones* (Fig. 2E y F). Estos espeleotemas están formados por una intercalación de láminas de 1–3 mm de espesor, de distintas tonalidades de blancos y diferentes grados de transparencia (algunas son opacas y otras translúcidas).

Los espeleotemas de sílice del tubo de lava de Branca Opala (Fig. 3A) son estromatolitos opalinos. Presentan morfologías botroidales, y coloraciones ocre y marrones (Fig. 3B), con alturas de 1 a 12 cm, y con diámetros de domo de 3 a 15 cm. En sección presentan tres zonas: dos de ellas laminadas (en la base y parte superior de los estromatolitos), y una arborescente intermedia (Fig. 3C). Los estromatolitos se encuentran siempre por debajo de una línea horizontal marcada en las paredes a lo largo de toda la cueva, y que corresponde a un nivel fósil de agua estable (Daza *et al.*, 2014) (Fig. 3D) (lago que inundaba parcialmente la cueva). Esto indica que los

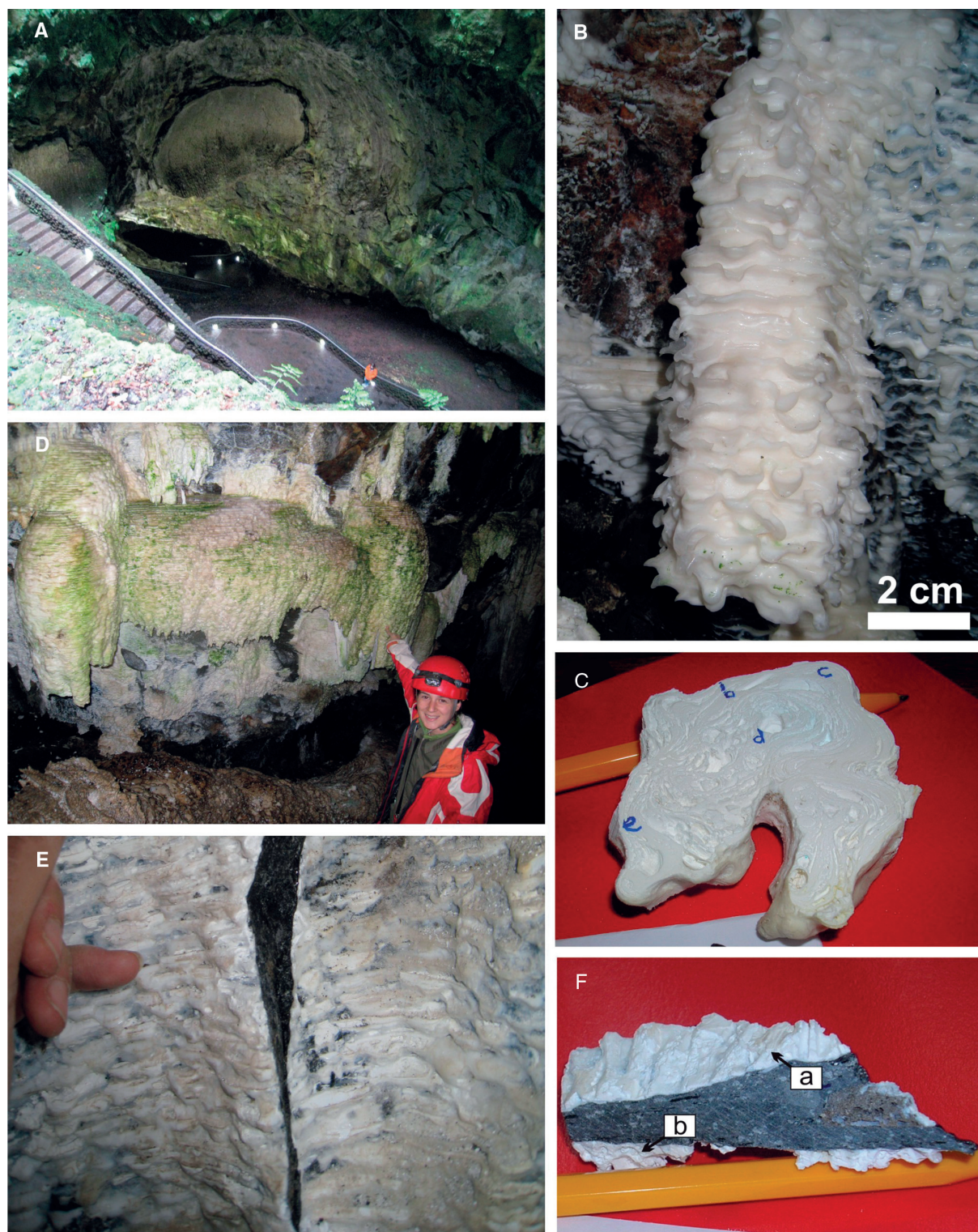


Figura 2.—Sima de Algar do Carvão y sus espeleotemas de sílice. (A) Visión general de la entrada a Algar do Carvão. (B) Estalactitas. (C) Sección transversal de una estalactita con los puntos de muestreo. (D) Estalactitas en forma de campanas y/o cortinas. (E) Revestimientos de paredes con gour (*flowstones*). (F) Detalle de un revestimiento con los puntos de muestreo.

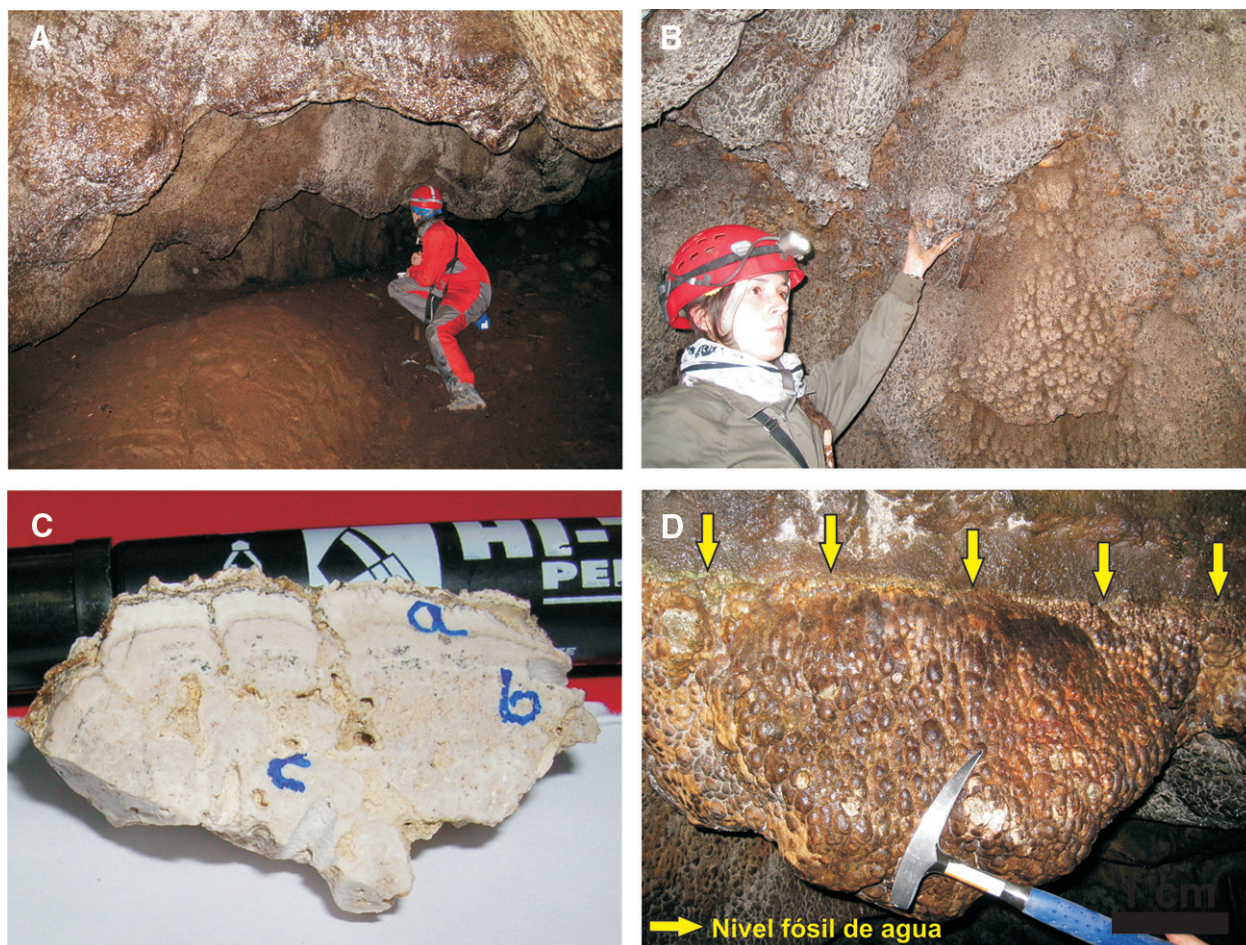


Figura 3.—Tubo de lava de Branca Opala y sus espeleotemas de sílice. (A) Visión general del tubo de lava. (B) Morfologías botroidales, y coloraciones ocre y marrones, de los estromatolitos opalinos. (C) Sección trasversal de un estromatolito con los puntos de muestreo. (D) Línea horizontal marcada en las paredes, y que corresponde a un nivel fósil de agua estable. Por debajo, se encuentran los estromatolitos opalinos.

estromatolitos se formaron en condiciones subacuáticas. Actualmente no están creciendo, debido a que el tubo de lava no está inundado, y se encuentran en condiciones aéreas gran parte del año.

Difracción de Rayos X (DRX)

Los análisis de los espeleotemas de ambas cuevas, revelan que están constituidos por la misma fase mineral, el ópalo-A ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Esta fase, se caracteriza por presentar una banda prominente entre $15\text{--}30^\circ 2\theta$, con un máximo centrado alrededor de $22^\circ 2\theta$ ($\sim 4 \text{ \AA}$) (Jones & Segnit, 1971), y una anchura total a mitad de la altura (FWHM) entre 6 y $8^\circ 2\theta$ (Fig. 4), que determina un ópalo A desordenado

(Herdianita *et al.* 2000). Dentro de esta banda no se definen otros picos, por lo que no existe ni ópalo-C, ni ópalo-CT, ni cuarzo.

Los estromatolitos de Branca Opala están compuestos por ópalo-A (80–100%), y por feldespatos y piroxenos, en proporciones accesorias, que provienen de los sedimentos volcanoclásticos finos que se encuentran incluidos en ellos. El ópalo-A de la zona microlaminada inferior es más ordenado (media de los valores de FWHM alrededor de $7.84^\circ 2\theta$), que el de la zona microlaminada superior (media de los valores de FWHM alrededor de $8.00^\circ 2\theta$).

Las estalactitas y recubrimientos de Algar do Carvão están formados ópalo-A (95–100%), pudiendo incluir <5% de minerales accesorios como

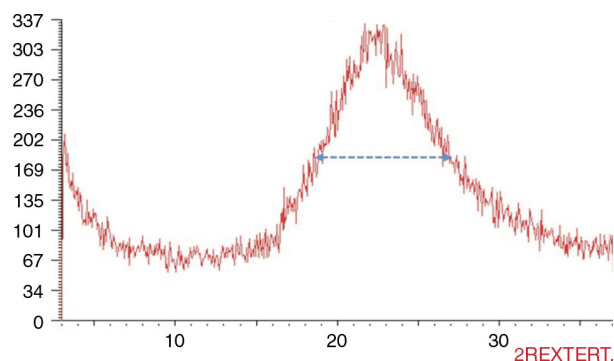


Figura 4.—Difractograma de Rayos X donde se observa la estructura de ópalo-A, caracterizada por una banda prominente entre 15–30 °2θ, con un máximo centrado alrededor de 22 °2θ (~4 Å) y una anchura total a mitad de la altura (FWHM) entre 6,8 y 8 °2θ.

feldespatos, piroxenos y micas. Los valores de la anchura a mitad de la altura (FWHM) del ópalo A, varían entre 6 y 7 °2θ, y tienen una media de 6,77 °2θ. Como consecuencia, se podría decir que el valor medio indica algo más de ordenación que en Branca Opala.

Petrología

El estudio petrográfico, realizado en las estalactitas y recubrimientos de la sima de Algar do Carvão, revela una estructura interna definida por finas laminaciones milimétricas y submilimétricas (50–700 μm), alternándose los colores blancos con los pardos. Presentan una disposición plano-paralela (Fig. 5A) excepto cuando se constituyen gours, en los que las laminaciones se ondulan. Las observaciones de SEM indican que están formados por microesferas de ópalo-A (0.3–0.5 μm de diámetro) que se disponen en microlaminaciones, con aspecto liso o grumoso, de unos 5–10 μm de espesor (Fig. 5B). Ocasionalmente se observan huellas de filamentos bacterianos.

El estudio petrográfico realizado en los estromatolitos opalinos de Branca Opala muestra una estructura interna definida por tres zonas, sin erosión entre ellas: la zona microlaminada inferior, una zona intermedia con morfologías arborescentes y esferoidales, y una zona microlaminada superior (Fig. 5C). En el estudio de SEM, se observa que el ópalo-A está formado por microesferas de 0.3–0.5 μm de diámetro, que revisten filamentos bacterianos (Fig. 5D), y a

su vez, cementan cualquier tipo de porosidad, formando masas grumosas.

Características isotópicas

Los datos obtenidos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}\text{‰}$, $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}\text{‰}$ y $\text{H}_2\text{O}\%$ de los espeleotemas silíceos se recogen en la Tabla 1. Los valores de $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}\text{‰}$ son muy similares en ambas cuevas; las muestras de Branca Opala presentan valores medios de $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ de $-102,0 \pm 10,5\text{‰}$, y las estalactitas y recubrimientos de Algar do Carvão de $-103,7 \pm 11,1\text{‰}$. Los % de agua, determinados como parte del procedimiento analítico descrito anteriormente, indican que los espeleotemas de Branca Opala tienen 1% más de agua que los espeleotemas de Algar do Carvão (tabla 1).

Los valores isotópicos del $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ revelan que las muestras tomadas en los espeleotemas de Algar do Carvão presentan valores medios más altos ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ $39,4 \pm 0,3\text{‰}$) que las muestras de los estromatolitos opalinos de Branca Opala ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ $35,2 \pm 0,8\text{‰}$).

Discusión

La interpretación de los datos isotópicos de los espeleotemas de ópalo es compleja debido a su inestabilidad composicional. Las rocas opalinas sufren rápidamente procesos de diagénesis denominados envejecimiento (Williams & Crerar, 1985) porque el tiempo es un factor determinante. Durante el envejecimiento las partículas nanométricas (o inferiores) del ópalo van creciendo y perdiendo agua vía disolución, reprecipitación y recristalización, pudiendo ser afectada la señal isotópica.

En las muestras estudiadas, el H_2 analizado proviene de moléculas de agua incluidas en la estructura del ópalo-A, y del H de los grupos hidroxilo (OH^-) (Knauth & Epstein, 1976), pero también, podría provenir de los H incluidos en enlaces C-H-O, que a lo mejor existen en el ópalo precipitado por la influencia de las bacterias. Esto explicaría la mayor proporción de agua (alrededor de 1% más) obtenida en los espeleotemas de Branca Opala en relación a los de Algar do Carvão. Aunque existieron bacterias en ambos espeleotemas, en Branca Opala, al ser estromatolitos la proporción de ellas es mucho mayor. Sin embargo, se descarta tal hipótesis porque la diferencia de δD

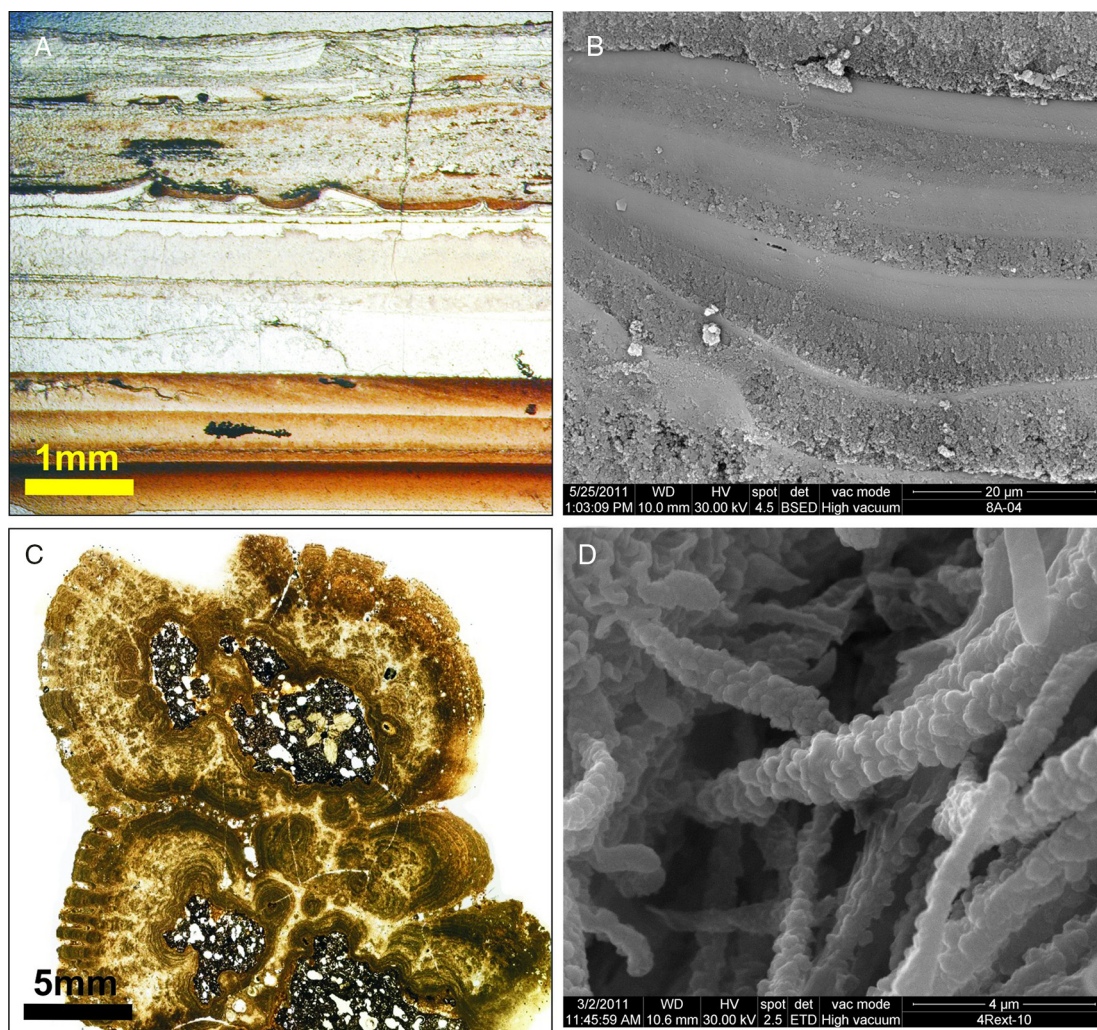


Figura 5.—Características petrológicas de los espeleotemas síliceos. (A) Lámina delgada de una estalactita opalina de Algar do Carvão, formada por finas laminaciones (50–700 μm) plano-paralelas, de colores blancos y pardos. (B) Imagen en SEM de una zona de la estalactita anterior, donde se observan microlaminaciones (5–10 μm) con aspecto liso o grumoso. (C) Lamina delgada que muestra las características de los estromatolitos opalinos de Branca Opala, creciendo sobre el basalto. Zonas microlaminadas están separadas por una zona intermedia porosa, y en ocasiones, arborescente. (D) Imagen en SEM de filamentos bacterianos recrecidos y mineralizados por microesferas de ópalo-A, que construyen los estromatolitos.

entre las distintas muestras es relativamente pequeña, y además, no hay correlación entre el % de H_2O “calculado” y el valor isotópico. Por otra parte, si una fracción del H proviniese de la materia orgánica, el H enlazado en forma orgánica (reducida) tendería a concentrar el isótopo ligero, y dada la diferencia de masas entre H y D (100%), la magnitud del fraccionamiento debiera ser muy elevada.

Dentro de la estructura de los estromatolitos se ha observado que el $\text{H}_2\text{O}\%$ obtenido es siempre mayor en la parte exterior que en la interior. Mediante DRX se observa que el ópalo-A, que constituye las partes

interiores de los estromatolitos, presenta una mayor ordenación estructural, que él que constituye las más exteriores, siendo este hecho indicativo de la primera transformación diagenética. De esta forma, se puede deducir que el ópalo-A inicialmente precipitado va ganando ordenación, y perdiendo el agua ligada a la estructura inicial. Por otra parte, el envejecimiento puede también modificar la señal isotópica del $\delta^{18}\text{O}$. Moschen *et al.* (2006) consideran que existe un enriquecimiento en ^{18}O , asociado al decrecimiento de los grupos Si-OH y formación de enlaces Si-O-Si que se produce durante el envejecimiento del ópalo.

Tabla 1.—Composiciones isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$ y δD) de las muestras estudiadas

Muestra	Parte analizada	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	$\delta\text{D}_{\text{SMOW, } \text{‰}}$	% H_2O
AC-2 a	Estalactita superficie	39.7	-88.1	2.4
AC-2 b	Estalactita superficie	39.1	-110.0	2.5
AC-2 c	Estalactita superficie	39.0	-117.9	2.5
AC-2 d	Estalactita superficie	39.7	-101.2	2.3
AC-2 e	Estalactita superficie	39.3	-101.5	2.5
AG-6 a	Recubrimiento	37.0	-121.4	2.7
AG-6 b	Recubrimiento	37.1	-122.0	2.3
OB-1	Estromatolito total	35.5	-107.8	2.8
OB-1 a	Estromatolito exterior	33.3	-97.7	3.4
OB-1 b	Estromatolito intermedio	35.8	-104.8	3.4
OB-1 c	Estromatolito interior	36.3	-92.8	2.9
OB-1D a	Estrom. costra exterior	34.9	-98.5	3.9
OB-1D b	Estrom. costra intermedio	36.1	-107.5	3.5
OB-1D c	Estromatolito interior	34.9	-110.0	3.5
OB-2 a	Estromatolito exterior	34.5	-105.4	4.0
OB-2 b	Estromatolito intermedio	34.8	-114.6	3.4
OB-2 c	Estromatolito interior	35.5	-109.7	2.6
OB-3 a	Estromatolito exterior	35.7	-100.6	4.2
OB-3 b	Estromatolito intermedio	34.7	-87.1	3.2
OB-3 c	Estromatolito interior	36.1	-77.8	3.2
OB-4	Estromatolito total	35.1	-114.3	3.3

En este sentido, los valores de $\delta^{18}\text{O}$ obtenidos, que tienden a ser más elevados en el interior de los estromatolitos, pueden ser explicados por este mismo proceso de envejecimiento.

De acuerdo con este planteamiento, las estalactitas de la cueva de Algar do Carvão podrían tener menos agua por estar constituidas por ópalo-A ligeramente más ordenado, y este ordenamiento podría influir en los valores isotópicos más pesados.

La diagenesis que sufre el ópalo-A puede explicar, en parte, los cambios observados pero, otros factores genéticos también están influyendo. Si se observa la similitud entre los datos de δD de los espeleotemas de ambas cuevas ($-102,0 \pm 10,5\text{‰}$, y $-103,7 \pm 11,1\text{‰}$) se puede asumir que el fluido involucrado en su formación es parecido. En la Figura 6, donde se relacionan los valores de $\delta^{18}\text{O}$ (abscisas) y δD (ordenadas), se advierte que las muestras estudiadas forman una nube de puntos sin ninguna tendencia de regresión aparente, ya que los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ varían muy poco respecto a los de $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$, que varían mucho. Si acaso, la tendencia de los datos obtenidos, sería positiva.

Al comparar los datos de los espeleotemas con la recta de los sílex formados en ambiente marino (Knauth & Epstein, 1976) (Fig. 6), que tiene una tendencia claramente negativa, se puede decir que los datos obtenidos no se corresponden con aguas marinas.

Knauth & Epstein (1976) mostraron que el agua extraída de los sílex está un 80% empobrecida en deuterio, en relación al agua en equilibrio con la cual se formaron. Considerando este aspecto, el carácter meteórico del fluido involucrado en la formación de los espeleotemas, queda a su vez apoyado, por los valores δD de estos espeleotemas, ya que son en torno a un 80% más bajos, que los correspondientes a las aguas meteóricas actuales de las Azores (Fig. 6). Si se aplican las ecuaciones de Clayton *et al.* (1972) y Knauth & Epstein (1976), para la obtención de las temperaturas a partir de los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$, se deduce que las temperaturas medias de los espeleotemas de Branca Opala son $10,7^\circ\text{C}$ mayores que las de Algar do Carvão. Como consecuencia se puede inferir que la formación de los estromatolitos de Branca Opala pudo ocurrir en aguas más calientes que las de

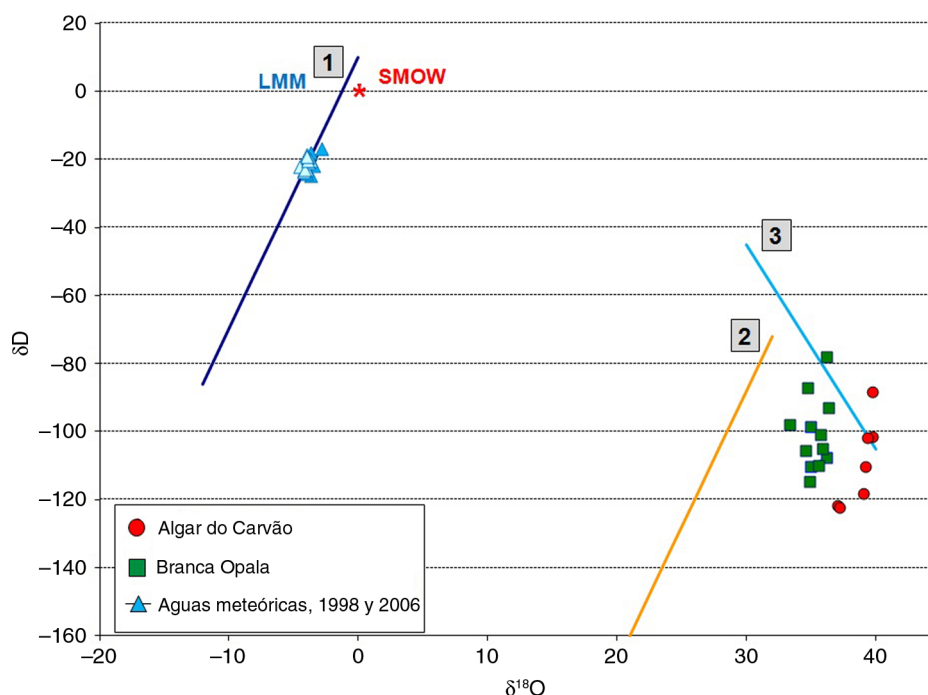


Figura 6.—Diagrama binario que representa los valores de $\delta^{18}\text{O}$ (abscisas) y δD (ordenadas) de los espeleotemas estudiados. Como referencia, en este gráfico, también se ha expresado: 1) la línea de la composición isotópica mundial de las aguas meteóricas (LMM), y los datos isotópicos de las aguas meteóricas de diferentes estaciones de las islas Azores, que se alinean acorde con la LMM, 2) la línea teórica correspondiente a los datos de la composición isotópica de sílex continentales post-Jurásicos (Knauth & Epstein, 1976), y 3) la línea basada en las composiciones isotópicas de sílex formados en ambiente marino, y a 0°C , según la compilación de Knauth & Epstein (1976).

las estalactitas de Algar do Carvão, que se están generando actualmente con temperaturas ambientales.

El proceso de ebullición que sucede en la parte superior de los sistemas geotérmicos genera gases ácidos (CO_2 y H_2S) que se incorporan al vapor resultante; este, puede penetrar en la superficie como actividad fumarólica, o bien, condensarse en las aguas subterráneas poco profundas, originando aguas ácidas. Las aguas ácidas disolverían los minerales de los suelos y/o rocas volcánicas, provocando un fuerte enriquecimiento en sílice en las aguas superficiales, y a su vez, la formación de espeleotemas silíceos en las cuevas estudiadas.

Si aceptamos esta hipótesis, los espeleotemas de Branca Opala deberían haberse formado en un momento en que el vapor hidrotermal llegó más fácilmente a la superficie, generando además de la acidificación de las aguas subterráneas superficiales, un cierto calentamiento de ellas. Actualmente, el ascenso del vapor podría haber quedado bloqueado por el sellado de grietas, o el sellado del suelo por coladas más recientes.

Otra interpretación plausible de la diferencia entre $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ de los espeleotemas de ambas cuevas, es que su génesis es diferente. Los estromatolitos de Branca Opala son subacuáticos, mientras que las estalactitas y recubrimientos estudiados en Algar do Carvão se han formado en ambiente subaéreo, influyendo la evaporación. La evaporación del agua, durante el goteo que da lugar a la formación de la estalactita, puede provocar un aumento de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$. Además, es interesante observar en Algar do Carvão (tabla 1), que los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ de las estalactitas son mayores que los de los recubrimientos formados bajo el agua de escorrentía.

En el caso de la sima de Algar do Carvão el flujo de agua, cargada en sílice, pasaría a través de las fracturas que hay en la roca de la cueva. Al salir en la cavidad, sufriría un cambio en las condiciones red-ox, y en el pH, que podrían dar lugar a la precipitación de la sílice. La evaporación del agua asociada al goteo, provocaría que los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$, en las estalactitas opalinas, sean relativamente los más

pesados ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ $39,4 \pm 0,3$). En cambio, en el tubo de lava de Branca Opala, las aguas freáticas ricas en sílice se acumularían en la cueva. Se formaría un lago a lo largo del tubo, sin llegar a inundarlo del todo. Se crearían las condiciones idóneas para la precipitación de la sílice, a partir del agua estancada, cargada en sílice, y por la influencia de las bacterias, formándose estromatolitos opalinos, que presentarían valores medios de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ más ligeros ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ $35,2 \pm 0,8$) como consecuencia de que la evaporación es menor.

Conclusiones

La interpretación de los datos isotópicos de espeleotemas opalinos es compleja porque el ópalo es una fase mineral inestable, y los procesos diagenéticos ligados al envejecimiento interfieren en la señal isotópica que observamos actualmente. Los datos isotópicos δD de los espeleotemas estudiados en las cuevas de Branca Opala y Algar do Carvão son relativamente parecidos ($-102,0 \pm 10,5$ y $-103,7 \pm 11,1$ ‰ respectivamente), y se puede asumir que los fluidos involucrados en su formación pueden ser similares. Por otra parte, los valores del $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ revelan que las muestras tomadas en los espeleotemas de Algar do Carvão presentan valores medios relativamente más altos ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ $39,4 \pm 0,3$ ‰), que las muestras de los estromatolitos opalinos de Branca Opala ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ $35,2 \pm 0,8$ ‰). Los estromatolitos opalinos como consecuencia del envejecimiento se enriquecen en isótopos pesados en el interior respecto al exterior, pero aun así, a pesar de este enriquecimiento debido al envejecimiento, los valores siguen siendo más ligeros que los de Algar do Carvão. La diagenesis que sufre el ópalo A puede explicar, en parte, las diferencias observadas, pero otros factores genéticos también están influyendo, como puede ser el hecho de que las estalactitas de Algar do Carvão se formaran en condiciones subaéreas, con la influencia de la evaporación, mientras que los espeleotemas de Branca Opala fueran subacuáticos. Otra hipótesis, que no se puede descartar, es que las aguas de precipitación de los espeleotemas de Branca Opala fueran hasta $10,7^\circ\text{C}$ más calientes que las de Algar do Carvão, como consecuencia de vapor hidrotermal que contaminaría las aguas superficiales.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto CGL-2011-27826-CO2-02. La labor investigadora de R. Daza ha sido financiada por la beca JAE-Predoc CSIC del Programa «Junta para la Ampliación de Estudios» cofinanciada por el FSE. Agradecemos a la “Associação Os Montanheiros”, a Fernando Pereira, a Andrea Martín Pérez y a Francisco Sánchez Merino por su colaboración tanto en la logística como en el trabajo de campo. A todo el personal técnico de los laboratorios del MNCN y especialmente a los de los laboratorios de Rx y de técnicas no destructivas, por su ayuda en el estudio mineralógico y de microscopía electrónica.

Referencias

- Aubrecht, R.; Barrio-Amoros, C.L.; Breure, A.S.H.; Brewer-Carías, C.; Derka, T.; Fuentes-Ramos, O.A.; Gregor, M.; Kodada, J.; Kováčik, L.; Lánczos, T.; Lee, N.M.; Liščák, P.; Schlögl, J.; Šmída, B. & Vlček, L. (2012). Venezuelan tepuis: their caves and biota. *Acta Geologica Slovaca Monograph*, Bratislava, 168 pp.
- Aubrecht, R.; Brewer-Carías, C.; Šmída, B.; Audy, M. & Kováčik, L. (2008). Anatomy of biologically mediated opal speleothems in the World's largest sandstone cave: Cueva Charles Brewer, Chimantá Plateau, Venezuela. *Sedimentary Geology*, 203: 181–195. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sedgeo.2007.10.005>.
- Borges, P.; Silva, A. & Pereira, F. (1992). Caves and pits from the Azores with some comments on their geological origin, distribution and fauna. 6th International Symposium on Vulcanospeleology (Hilo, Hawaii), National Speleological Society, Proceeding Book, 121–151.
- Bustillo, M.; Aparicio, A. & Carvalho, M. (2010). Estromatolitos silíceos en Espeleotemas de la Cueva de Branca Opala (Isla Terceira, Azores). *Macla*, 13: 51–52.
- Calvert, A.T.; Moore, R.B.; McGeehin, J.P. & Rodrigues da Silva, A.M. (2006). Volcanic history and $40\text{Ar}/39\text{Ar}$ and 14C geochronology of Terceira Island, Azores, Portugal. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 156: 103–115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2006.03.016>.
- Cioccale, M.A.; Pasquini, A.I. & Depetris, P.J. (2008). Hallazgo de espeleotemas silíceos en rocas graníticas del batolito de Achala, Sierras Pampeanas de Córdoba. *Asociación Geológica Argentina*, 63: 417–420.
- Carvalho, M.R.; Nunes, J.C. & França, Z. (2004). Controlo hidrogeológico das estalactites siliciosas do Algar do Carvão (Ilha Terceira, Açores). III Pico Island International Volcanological Meeting (Ilha do Pico, Açores), Abstract Book, 21–23.
- Carvalho, J.M.; Coelho, L.; Nunes, J.C. & Carvalho, M.R. (2013). Geothermal Energy Use, Country Update for Portugal. European Geothermal Congress 2013 (Pisa, Italy), Abstract Book, 11 pp.

- Clayton, R.N.; O'Neil, J.R. & Mayeda, T.K. (1972). Oxygen isotope exchange between quartz and water. *Journal of Geophysical Research*, 77: 3057–3067. <http://dx.doi.org/10.1029/JB077i017p03057>.
- Daza, R.; Bustillo, M.A.; Carvalho, M.R.; Nunes, J.C. & Pereira, F. (2012). Distribución, composición y génesis de depósitos silíceos en la cueva volcánica de Branca Opala (Terceira, Islas Azores). *Geogaceta*, 52: 37–40.
- Daza, R. & Bustillo, M.A. (2014). Exceptional silica speleothems in a volcanic cave: a unique example of silicification and sub-aquatic opaline stromatolite formation (Terceira, Azores). *Sedimentology*, <http://dx.doi.org/10.1111/sed.12130>.
- Ferreira, T. (1994). Contribuição para o estudo das emanações gasosas associadas a processos de vulcanismo no arquipélago dos Açores. Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica. Universidade dos Açores, Ponta Delgada, 183 pp.
- Forjaz, V.H.; Nunes, J.C. & Barcelos, P. 2004. Algar do Carvão volcanic pit, Terceira island (Azores): geology and volcanology. 11 International Symposium on Volcanospeleology (Maio, Madalena, Pico), Abstract Book, 24.
- Forti, P. (2001). Biogenic speleothems: an overview. *International Journal of Speleology*, 30: 39–56. <http://dx.doi.org/10.5038/1827-806X.30.1.4>.
- Forti, P. (2005). Genetic processes of cave minerals in volcanic environments: An overview. *Journal of cave and Karst Studies*, 67: 3–13.
- França, Z.; Cruz, J.V.; Nunes, J.C. & Forjaz, V.H. (2003). Geologia dos Açores: uma perspectiva actual. *Acoreana*, 10: 11–140.
- Herdianita, N.R.; Browne, P.R.L. & Rodgers, K.A. (2000). Mineralogical and textural changes accompanying ageing of silica sinter. *Mineralium deposita*, 35: 48–62. <http://dx.doi.org/10.1007/s001260050005>.
- Hill, C.A. & Forti, P. (1997). Cave minerals of the world. National Speleological Society. Huntsville, 463 pp.
- Jones, J.B. & Segnit, E.R. (1971). The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases. *Journal of the Geological Society of Australia*, 18: 57–68. <http://dx.doi.org/10.1080/00167617108728743>.
- Knauth, L.P. & Epstein, S. (1976). Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular and bedded cherts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40: 1095–1108. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90051-X](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(76)90051-X).
- Miller, A.; Pereira, M.; Calaforra, J.M.; Forti, P.; Dionisio, A. & Saiz-Jimenez, C. (2014). Siliceous Speleothems and Associated Microbe-Mineral Interactions from Ana Heva Lava Tube in Easter Island (Chile). *Geomicrobiology Journal*, 31: 236–245. <http://dx.doi.org/10.1080/01490451.2013.827762>.
- Moschen, R.; Lücke, A.; Parplies, J.; Radtke, U. & Schleser, G.H. (2006). Transfer and early diagenesis of biogenic silica oxygen isotope signals during settling and sedimentation of diatoms in a temperate freshwater lake (Lake Holzmaar, Germany). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 4367–4379. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2006.07.001>.
- Nunes, J.C. (2000). Notas sobre a geologia da Ilha Terceira (Açores). *Acoreana*, 9: 205–215.
- Nunes, J.C. (2004). Atlas Básico dos Açores. Observatório Vulcanológico e Geotérmico dos Açores, Ponta Delgada, 112 pp.
- Nunes, J.C.; Barcelos, P.; Pereira, F.; Forjaz, V.H. & Borges, P.A. (2004). Monumento Natural Regional do Algar do Carvão (Ilha Terceira). *Biodiversidade e Geodiversidade*. *Atlântida* 49: 279–286.
- Nunes, J.C.; Calvert, A.; Medeiros, S.; Lima, E.; Pereira, F.; Costa, M.P.; Barcelos, P. & Carvalho, M.R. (2014). Geological mapping of volcanic caves in central area of Terceira Island (Azores, Portugal): associated volcanostратigraphy, ages and genetic implications on the Malha-Balcões-Chamusca lava caves system. IX Congresso Nacional de Geologia (Porto, Portugal). in press.
- Self, S. & Gunn, B. (1976). Petrology, volume and age relations of alkaline and saturated peralkaline volcanics from Terceira, Azores. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 54: 293–313. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00389409>.
- Vidal, J.R.; Sanjurjo, J.; Vaqueiro, M. & Fernández, D. (2010). Speleothems of Granite Caves. *Comunicações Geológicas*, 97: 71–80.
- Vidal, J.R. & Vaqueiro, M. (2007). Types of granite cavities and associated speleothems: genesis and evolution. *Nature Conservation*, 63: 41–46.
- Vogt, P.R. & Jung, W.Y. (2004). The Terceira Rift as hyper-slow, hotspot-dominated oblique spreading axis: A comparison with other slow-spreading plate boundaries. *Earth and Planetary Science Letters*, 218: 77–90. [http://dx.doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00627-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00627-7).
- Webb, J.A. & Finlayson, B.L. (1987). Incorporation of Al, Mg, and water in opal-A-evidence from speleothems secondary minerals found in caves. *American Mineralogist*, 72: 1204–10.
- Willems, L.; Compère, P.; Hatert, F.; Pouclet, A.; Vicat, J.P.; Ek, C. & Boulvain, F. (2002). Karst in granitic rocks, South Cameroon: cave genesis and silica and taranakite speleothems. *Terra Nova*, 14: 355–362. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-3121.2002.00429.x>.
- Williams, L.A. & Crerar, D.A. (1985). Silica diagenesis II. General mechanisms. *Journal of Sedimentary Petrology*, 55: 312–321.
- Wray, R.A.L. (1999). Opal and chalcedony speleothems on quartz sandstones in the Sydney region, southeastern Australia. *Australian Journal of Earth Sciences*, 46: 623–632. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1440-0952.1999.00732.x>.
- Wray, R.A.L. (2011). Alunite formation within silica stalactites from the Sydney Region, South-eastern Australia. *International Journal of Speleology*, 40: 109–116. <http://dx.doi.org/10.5038/1827-806X.40.2.3>.

6.2.4.3 Conclusiones parciales

Los fluidos involucrados en la formación de los espeleotemas de Algar da Carvão y Branca Opala, pudieron ser similares ya que los datos isotópicos δD_{SMOW} son relativamente parecidos ($-102,0 \pm 10,5$ y $-103,7 \pm 11,1$, ‰ respectivamente). Sin embargo, la interpretación de los datos isotópicos en ópalo es compleja ya que el ópalo es una fase mineral inestable, y los mínimos procesos diagenéticos ligados al envejecimiento han podido interferir en la señal isotópica que observamos actualmente.

Los espeleotemas opalinos de Algar do Carvão presentan valores relativamente más altos en $\delta^{18}O_{SMOW}$ ($39,4 \pm 0,3$ ‰), que los estromatolitos opalinos de Branca Opala ($35,2 \pm 0,8$ ‰). Los estromatolitos opalinos como consecuencia de la diagénesis por envejecimiento pudieron enriquecerse en isótopos pesados, pero aun así, a pesar de este enriquecimiento, los valores siguen siendo más ligeros que los de las estalactitas de Algar do Carvão.

Las diferencias entre ambas cuevas pueden ser explicadas por:

Factores genéticos, como la formación en condiciones subaéreas de las estalactitas de Algar do Carvão, a partir de un goteo continuo de aguas de infiltración y con la influencia de la evaporación, mientras que los estromatolitos opalinos de Branca Opala se formaron en condiciones subacuáticas y en un sistema relativamente cerrado.

Las aguas de precipitación de los espeleotemas de Branca Opala fueron hasta 10°C más calientes que las de Algar do Carvão, quizás debido a que la cueva de Branca Opala estuviera más cerca de una zona de descarga de agua o vapor hidrotermal que la cueva de Algar do Carvão.

6.3 CUEVA CON ESPELEOTEMAS FORMADOS POR ALOFANA Y ÓXI/HIDRÓXIDOS DE Fe Y Mn:

6.3.1 *Galeria da Queimada*



Colada gigante de óxi/hidróxidos de hierro al final del tubo lávico

6.3.1.1 Introducción

La cueva escogida para este estudio fue Galeria da Queimada. Es un tubo volcánico situado en la parte central de la Isla Terceira, enclavado en una colada basáltica emitida por los conos de Picos Gordos de la Zona Basáltica Fisural (JC Nunes com.pers), y datada en 4480 ± 40 a.BP (Calvert, 2006).

Esta gruta presenta una gran variedad de espeleotemas, tales como: estalactitas, estalagmitas, microgours, columnas, recubrimientos de pared y coladas. Las estalactitas se alinean a partir de fracturas en paredes y techo, creciendo por goteo continuo alimentado por aguas meteóricas y aprovechando frecuentemente las raíces que atraviesan el tubo volcánico, debido a que este está muy próximo a la superficie. Los microgours y recubrimiento de pared están formados a partir de agua de infiltración que corre por las paredes, y que se acumula en pequeños charcos dentro de la cueva, presentes en la época de lluvias.

Los espeleotemas tienen diferentes durezas y colores muy llamativos (blancos, negros, y un gran abanico de tonalidades ocre, anaranjadas y rojizas). Están constituidos fundamentalmente por tres tipos de minerales amorfos: óxi/hidróxidos de Fe, alofana (silicato de aluminio amorfo e hidratado), y óxidos de Mn.

De todos los espeleotemas, se escogieron para un estudio más específico las estalactitas asociadas a raíces de las tres coloraciones principales (blancas/ocres, rojas, y negras) y de durezas diferentes. También, se obtuvieron datos de temperatura húmeda y seca, y de pH del agua de goteo a lo largo del tubo lávico (Fig. 6.9).

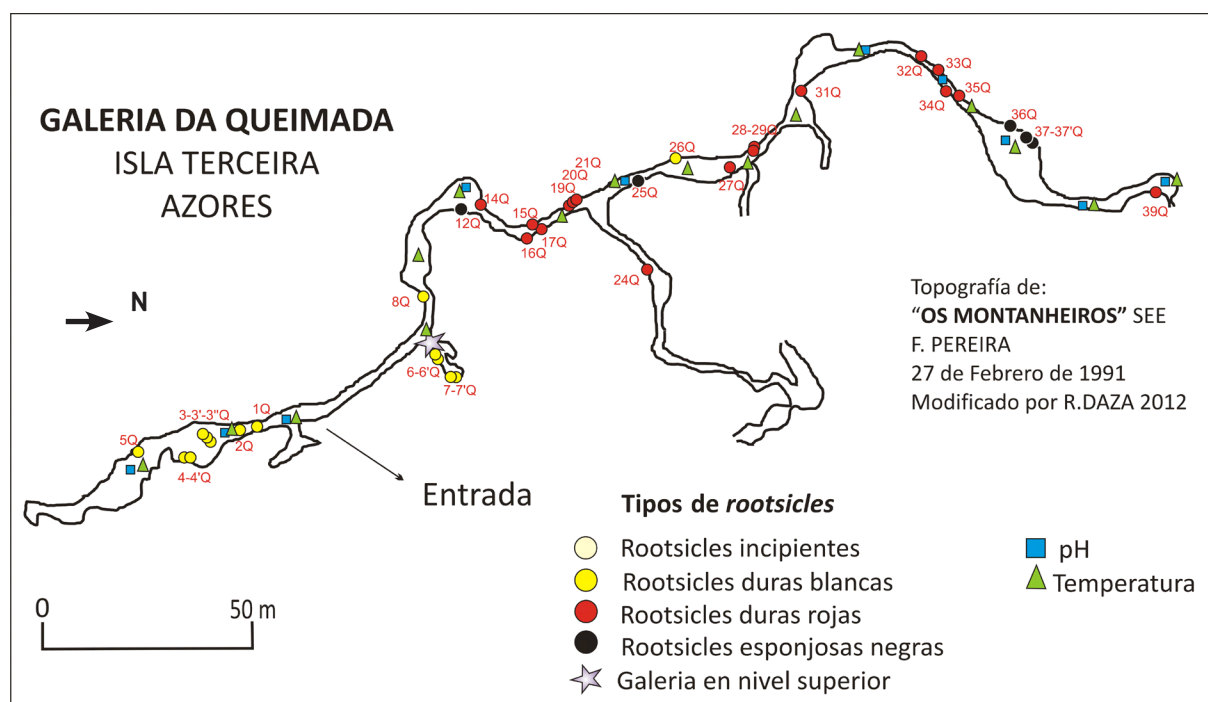


Fig. 6.9: Topografía de la cueva de Galeria da Queimada con los puntos de muestreo de espeleotemas, temperaturas y pH.

La temperatura húmeda oscila entre 13.7-14.9 °C y la seca entre 13.5-14.9 °C (Fig. 6.10). Los datos de pH comprenden un intervalo de 6.65-7.51 (Fig. 6.11).

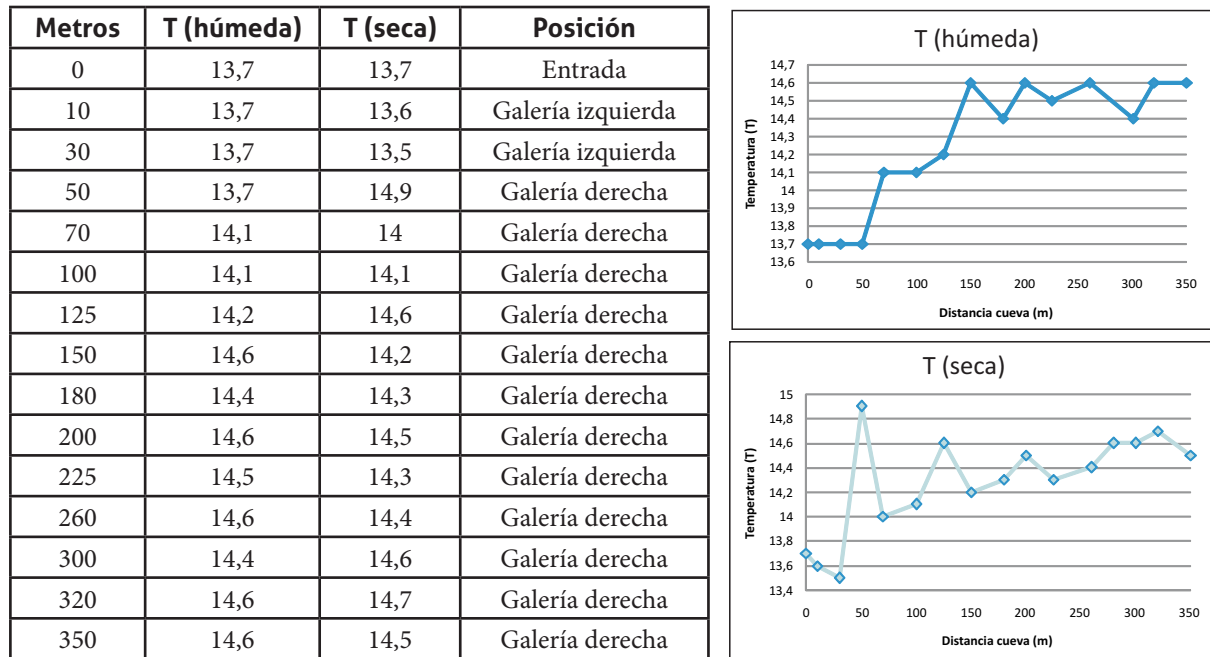


Fig. 6.10: Tabla y gráficos de temperatura húmeda y seca a lo largo de la cueva de Galeria da Queimada.

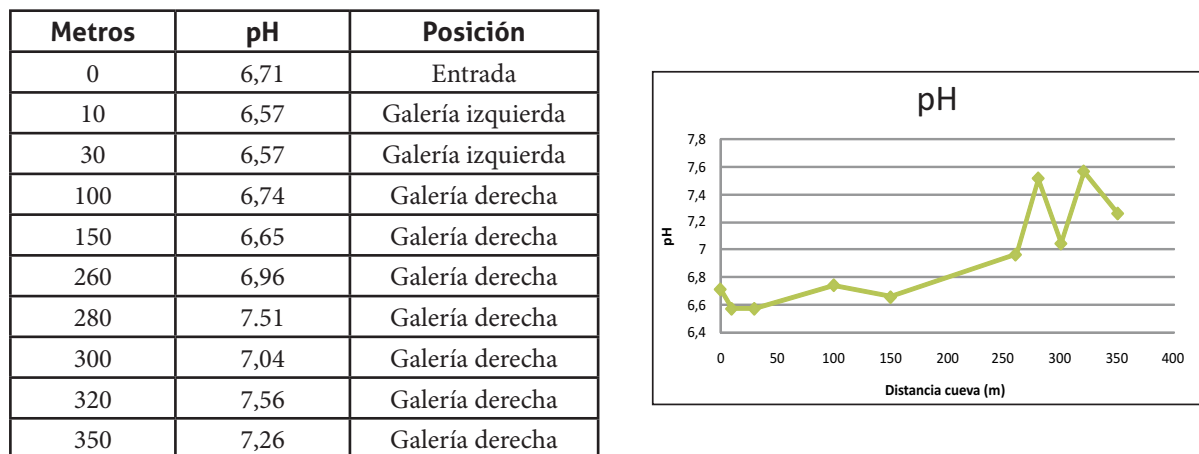


Fig. 6.11: Tabla y gráfico de pH lo largo de la cueva de Galeria da Queimada.

6.3.1.2 Estalactitas asociadas a raíces

6.3.1.2.1 Introducción

Las estalactitas asociadas a raíces (nombradas rootsicles por los espeleólogos) raramente han sido estudiadas. Consisten en espeleotemas formados a partir de raíces de plantas y /o árboles que penetran dentro de la cueva a través del techo, cuando este es cercano a la superficie. Las raíces entran en la gruta en busca de agua y humedad, el agua meteórica se canaliza a través de ellas y empiezan a mineralizarse, comúnmente por carbonato cálcico. Varios autores han observado rootsicles en cuevas formadas en caliza (James et al. 1982; Jasinska et al. 1996; Hill & Forti, 1997; Hill 1999; Taboroši, Hirakawa & Stafford, 2004; Castaño, Redondo Vega & Fernández Martínez, 2010; Tamas & Ugureanu, 2010), en algún tubo de lava y más escasos en cuevas de yeso (Hill & Forti, 1997), pero existen muy pocos estudios en detalle. Por lo general, se encuentran asociadas a estalactitas (en solitario o en grupos) colgadas del techo, aunque ocasionalmente pueden observarse formando columnas (James et al. 1982), o por encima de las superficies de coladas (flowstones) o creciendo hacia abajo desde el borde superior de pequeñas piscinas naturales formadas dentro de las cuevas (Hill & Forti, 1997). Habitualmente presentan coloraciones beige, marronáceas, rojizas y anaranjadas, y pueden tener 0.5–1.5 m de longitud y 3–4 cm de grosor (no obstante, localmente pueden ser más gruesas). Las raíces pueden estar totalmente podridas y mineralizadas, dejando solo impresiones de sus texturas en el espeleotema (Hill & Forti, 1997). Los estudios existentes hasta el momento actual, son escasos y revelan información sobre la morfología, tamaño, localización en las cuevas e incluso de alguno de los procesos de formación de las “rootsicle”, pero hay pocos trabajos sobre la biomineralización como parte de su formación.

Estudios anteriores, realizados en la Galeria da Queimada (Daza & Bustillo, 2013) describen los diferentes tipos de espeleotemas que se encuentran en este tubo volcánico, sin reconocer, como tales, los espeleotemas de tipo “rootsicles”, ni entrar en su génesis.

El objetivo del artículo que exponemos a continuación y que forma parte de esta tesis es la caracterización en detalle de la estructura, composición y génesis de las rootsicles, teniendo en cuenta el rol de la biomineralización en su formación. La observación de la formación de alofana en cuevas a partir de actividad microbiana es desconocida hasta el momento..

6.3.1.2.2 Allophanic and ferric root-associated stalactites: biomineralization induced by microbial activity (Galeria da Queimada lava tube, Terceira, Azores)

Allophanic and ferric root-associated stalactites: biomineralization induced by microbial activity (Galeria da Queimada lava tube, Terceira, Azores)

R. DAZA* & M. A. BUSTILLO

Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSIC, Calle José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid, Spain
(abustillo@mncn.csic.es)

(Received 20 February 2014; accepted 4 August 2014; first published online 29 September 2014)

Abstract – Root-associated stalactites (rootsicles) in Galeria da Queimada lava tube have a mineralogical composition and developmental association with microbes that render them unique. Samples were examined by X-ray diffraction, micro-Raman spectrometry and scanning electron microscopy/X-ray energy-dispersive spectroscopy. Three types of rootsicle were defined: incipient; hard (white and red); and black spongy. The incipient rootsicles still contained rotten organic material and showed the beginning of mineralization by allophane. The white hard and black spongy types were also composed of allophane, while the red hard type was composed of hydrous ferric oxy-hydroxide minerals (HFO). The allophane and HFO in the andisol covering the cave roof precipitated out of the dripwater running along the roots to form the studied rootsicles. All three types of rootsicle showed black layers, coatings, spots or patches composed of manganese oxide minerals and, occasionally, hisingerite (iron (III) phyllosilicate). An alternation of organic precipitation caused by filamentous bacteria and inorganic precipitation (the latter facilitated by pH changes in the dripwater and the cave's temperature) built up both the porous and compact rings observed in the white and red hard rootsicles. The largely straight filaments seen in the porous rings of the white hard rootsicles may be indicative of the previous presence of *Leptothrix* spp., while the helical morphologies seen in the red hard rootsicles may be indicative of that of *Gallionella* spp. The manganese oxide minerals detected probably formed via microbial activity. This study reflects the important role of filamentous bacteria in rootsicle formation, independent of their mineralogy.

Keywords: rootsicles, aluminium silicate, Fe oxy-hydroxides, manganese, filamentous bacteria, speleothem.

1. Introduction

The idea of a role for living organisms in the formation of certain speleothems is not new, but it was not until the second half of the last century that evidence emerged indicating that microorganisms might somehow control their formation (see data in Forti 2001). Recently however, speleothems have been confirmed as having resident populations of microorganisms (Boston *et al.* 2001; Barton & Northup, 2007; Northup *et al.* 2011) and it is now known that their metabolism and biomineralization activities make important contributions to speleothem formation (Forti 2001, 2005; Northup *et al.* 2011). Experimental work has shown that the exopolysaccharides and surface characteristics of microorganisms enhance precipitation rates (Kasama & Murakami, 2001).

Root-associated stalactites (rootsicles) are rare and little-studied speleothems formed from plant roots that penetrate caves with ceilings not far underground. As they grow downwards in their search for water, these roots become fossilized by (generally) calcium carbonate. Different authors have recorded rootsicles in lime-

stone caves (James *et al.* 1982; Jasinska *et al.* 1996; Hill & Forti, 1997; Hill 1999; Taboroši, Hirakawa & Stafford, 2004; Castaño, Redondo Vega & Fernández Martínez, 2010; Tamas & Ugureanu, 2010), lava tubes and, more rarely, in gypsum caves (Hill & Forti, 1997). They have never been studied in detail, but seem to start as lithified roots (Taboroši, Hirakawa & Stafford, 2004). They usually appear as stalactites (alone or in groups) hanging from cave ceilings, but occasionally may be seen running down flowstone surfaces or growing downwards from the uppermost edge of small cave pools (Hill & Forti, 1997). They generally have a beige, brown, reddish or orange colour, and may be 0.5–1.5 m long and 3–4 cm thick (although locally they may be thicker). They may also form columns (James *et al.* 1982). The roots may be entirely obscured leaving only mineral casts (Hill & Forti, 1997).

The above studies report information on rootsicle morphology, size, locations in caves and sometimes even on the formation process, but the literature contains little on biomineralization as part of rootsicle formation.

Earlier studies of the Galeria da Queimada lava tube (Daza & Bustillo, 2013) revealed the presence of different types of speleothem such as stalactites, stalagmites,

* Author for correspondence: raquel.daza@mncn.csic.es

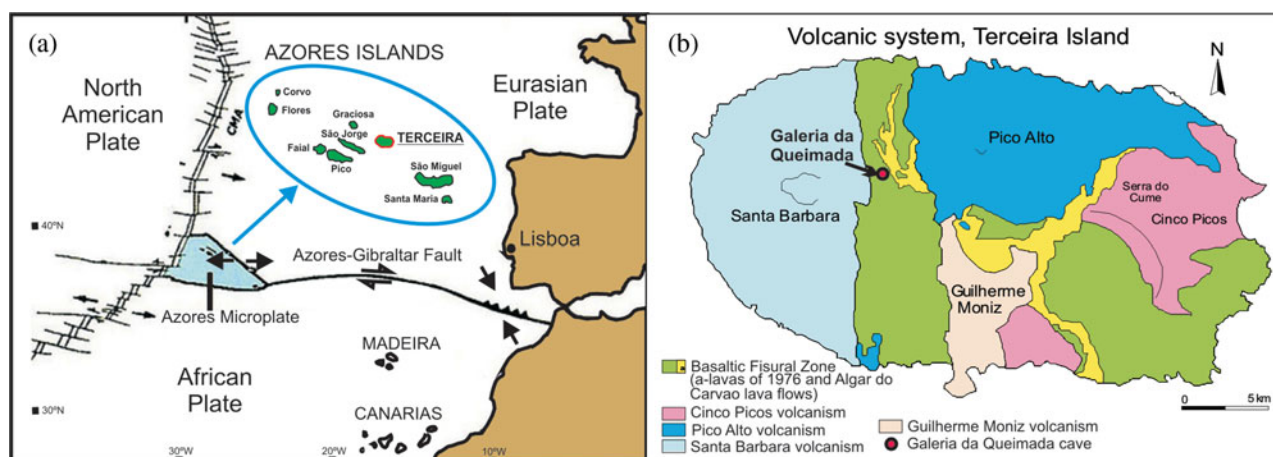


Figure 1. (Colour online) (a) Location of Azores Islands in the tectonic context. (b) Location of the Galeria da Queimada cave on Terceira Island (Azores). Modified from Nunes (2004).

columns, gourds and flowstones. However, the rootsicles in this cave were not then recognized as such. The aim of the present work is to characterize the rootsicles of the Galeria da Queimada lava tube in terms of their structure, composition and genesis, taking account of the role of biomineralization in their formation. The observed formation of allophane by microbes in these rootsicles is quite unknown. The present data reveal undocumented types of root-associated speleothems.

2. Geological setting and general remarks

The archipelago of the Azores is located in the North Atlantic Ocean, about 1600 km west of Lisbon, Portugal. It comprises nine volcanic islands organized into three main groups: Flores and Corvo to the west; Graciosa, Terceira, São Jorge, Pico and Faial in the centre; and São Miguel, Santa Maria and the Formigas Reef to the east. The archipelago is located at a triple junction between the Eurasian, African and North American tectonic plates (Fig. 1a). The island of Terceira is in the central group ($38^{\circ} 45' 42''$ N, $27^{\circ} 5' 26''$ W) and is the largest island of the archipelago (396.75 km²).

Four polygenetic volcanic systems (Pico Alto, Santa Bárbara, Guilherme Moniz and Cinco Picos) and a basaltic fissural zone that was most active in the NW over the last 50,000 years, can be differentiated on geological maps (Nunes, 2000, 2004) (Fig. 1b). These volcanic systems developed along a prominent NW–SE-oriented fissure zone that transects the island and is part of the Terceira Rift (Self & Gunn, 1976). The exposed rocks on Terceira are all of Late Pleistocene and Holocene age (Calvert *et al.* 2006). Terceira is constructed from stratovolcanoes and abundant, widely distributed basaltic vents. The stratovolcanoes were built up by basaltic-to-trachytic lava flows and pyroclastic deposits, and all have nested summit calderas (França *et al.* 2003; Calvert *et al.* 2006). The lava flows contain cave systems that range from single tubes to branched tubes through to those with dendritic patterns (Nunes *et al.* 2008).

Over the course of a year, the temperature of the island typically varies from 12 °C to 26 °C; it rarely drops below 10 °C or rises much above 28 °C. The relative humidity typically ranges from 63 % to 94 %. The estimated mean annual rainfall of 1085 mm is strongly seasonal, with heavy rains from December until April. The humidity and temperature cause the rapid alteration of pyroclastic, vitric and porous materials, giving rise to abundant formations of amorphous and crypto-crystalline products – a mineralogy typical of andisols. Andisols normally occur under well-defined climatic conditions and form a characteristic ‘stratum’, the altitude limits of which are dependent on climate. Transitional forms such as ferruginous andisols can be found at altitudes above those where andisols typically form, while at lower altitudes ‘brown soils’ may appear (Pinheiro, 2012).

3. The Galeria da Queimada lava tube

The Galeria da Queimada lava cave is located south of Biscoitos in the basaltic fissural zone in the centre of Terceira (Fig. 1b); it is housed within a basaltic lava flow that was emitted from the Picos Gordos scoria cones about 4480 ± 40 years BP (Calvert *et al.* 2006). This tube is 640 m in length, 0.3–2.5 m in height and 0.26–10.9 m wide (Fig. 2). It lies at an altitude of 473 m above sea level (Borges, Pereira & Silber, 1992) in what is now grassland. Near the entrance, the tube splits into two galleries (Fig. 2). The speleothems of the tube are still growing; given their location very close to the ground surface, their growth is influenced by the humid climate.

4. Materials and methods

The distribution of the rootsicles was examined over a 370 m stretch of the lava tube (starting at the tube entrance). Different rootsicles (white, red-orange and black) were sampled throughout the cave (Fig. 2). All sampling was performed in the dry season (summer),

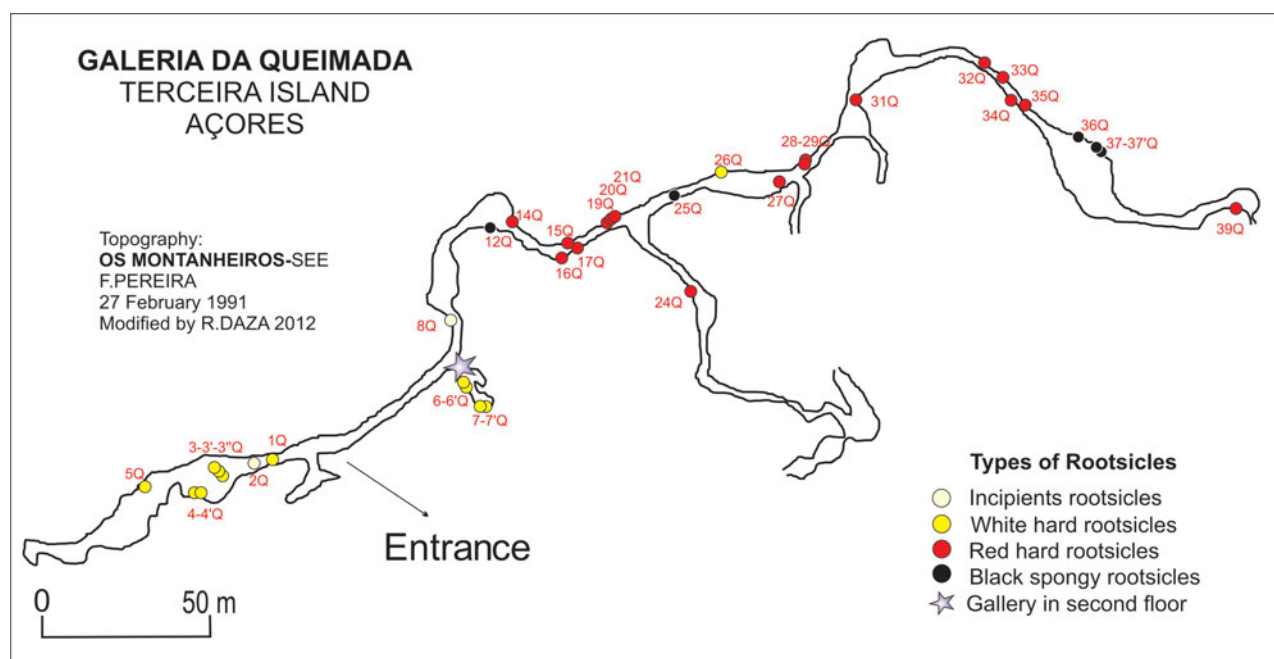


Figure 2. (Colour online) Topography of the Galeria da Queimada lava tube and rootsicle sampling points. Modified from Borges, Silva & Pereira (1992).

since some parts of the cave become partially flooded during the rainy season.

The samples were mineralogically characterized by X-ray diffraction (providing total powder diagrams) using a Philips PW1710 diffractometer with monochromatic CuK α radiation. Micro-Raman spectrometry was performed using a Thermo-Fisher microscope. The mineralogy and textures of the samples were not determined by standard optical microscopy since the samples contained amorphous minerals with a powdery or gelatinous texture. Rather, the identification of these components was made using scanning electron microscopy (SEM) with small fractured samples mounted on stubs coated with a layer of gold. All observations were made using a FEI Inspect microscope, operating at 30 kV at a distance of 10 mm in high vacuum mode, and using secondary electron and backscatter detectors. The instrument used was equipped with an Oxford Analytical-Inca X-ray energy-dispersive system (EDX).

5. Results

5.a. Rootsicle types

The rootsicles observed were aligned with the ceiling cooling-crack system (these cracks are both transversal and longitudinal; Fig. 3a), and were formed from the fine and very fine roots of plants and shrubs growing in the soil overlying the lava tube roof (Fig. 3b). Fresh roots were very scarce; most were rotten and mineralized. The smallest roots probably corresponded to grass roots and the largest to those of brambles and ferns. Some rootsicles involved single roots but more commonly groups of roots (Fig. 3c), producing

an intertwined appearance (Fig. 3d). Smaller mineralized threads were visible between the roots and on their surfaces. All showed slight deflections from the vertical axis. They ranged from 5 cm to 60 cm in length; their diameters could not be measured since the rootsicles often took the form of small draperies or complex stalactites (Fig. 3e).

Three types of rootsicle were observed inside the lava tube: (1) incipient rootsicles; (2) hard rootsicles (white and red); and (3) black spongy rootsicles.

5.a.1. Incipient rootsicles

The incipient rootsicles were ochre in colour, translucent, highly porous and showed no external concentric rings. The roots involved mostly appeared rotten and were wrapped with mucus (Fig. 3d). They were very damp and had white spots on their surfaces (bacterial colonies). Their transverse sections were very complex, with anastomosed intercalations of partially mineralized rootlets mixed with a lumpy, wet mass.

5.a.2. Hard rootsicles

The hard rootsicles showed concentric mineral rings arranged axially around one or more roots. These mineral rings were round or ellipsoid in cross-section, and varied in size (although all were <1 mm across). Their outsides were usually less damp than their insides since dripwater passes through the rootsicle body. Two varieties were observed: white (Fig. 3c, d) and red (Fig. 3f).

The white hard rootsicles were opaque or hyaline (Fig. 3c, d) with orange, grey and black patches. Three zones were observed in transverse section (Fig. 4a, b): (1) an interior zone (1–5 mm thick) of ochre-brownish

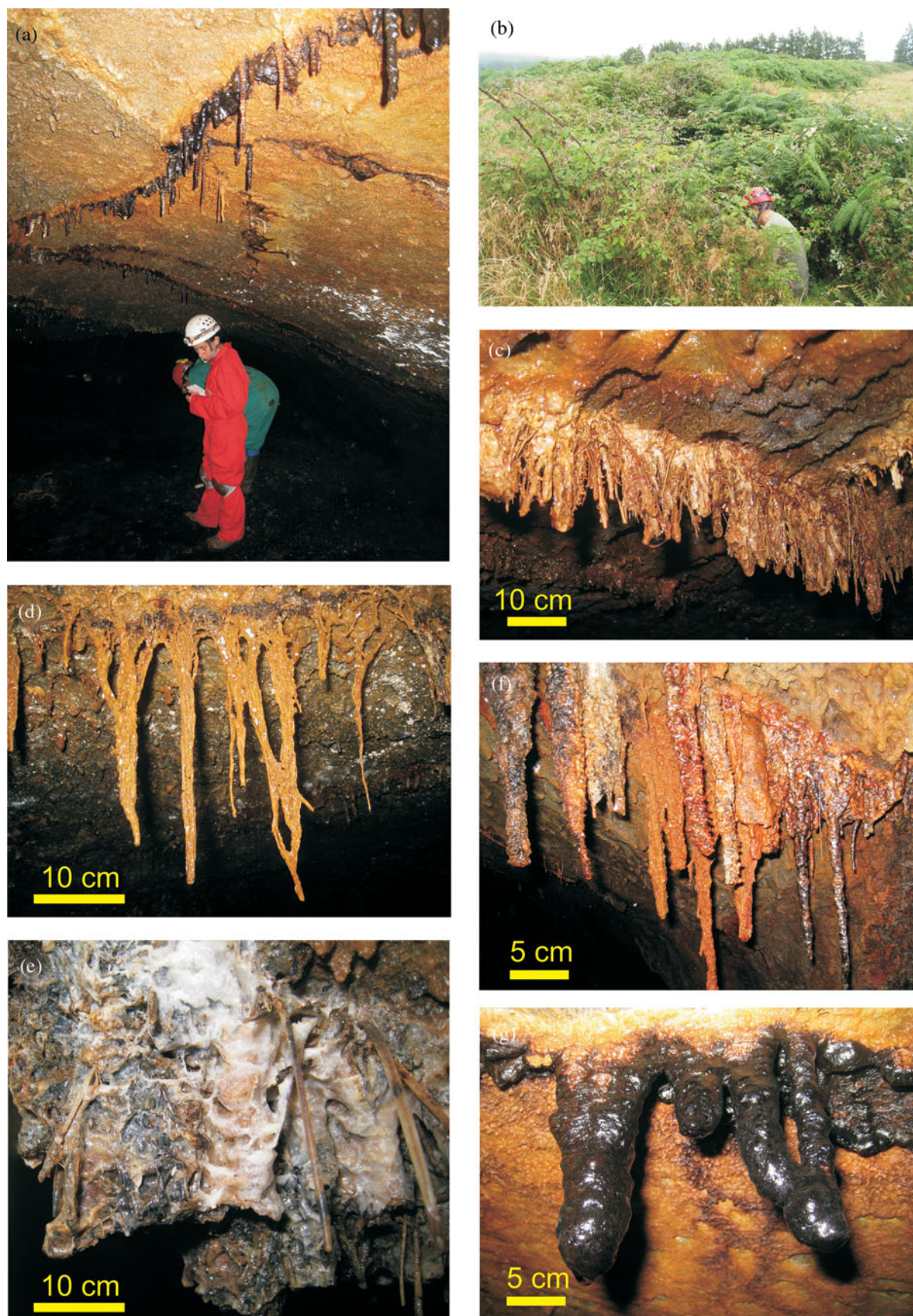


Figure 3. (Colour online) Field photographs of the lava tube and its rootsicles. (a) Rootsicle growth was aligned with the ceiling's cooling cracks (which lie transversally and longitudinally to the axis of the lava tube). (b) Plants (grasses, small plants, ferns and brambles) growing in soil overlying the lava tube roof and at the tube entrance. (c) Anastomosed white hard rootsicles growing from a crack, showing very fine mineralized roots. (d) Intertwined appearance of some incipient rootsicles. (e) Several white hard rootsicles forming small draperies. (f) Red hard rootsicles with black and white patches and 'veins' on their surface. (g) Black spongy rootsicles.

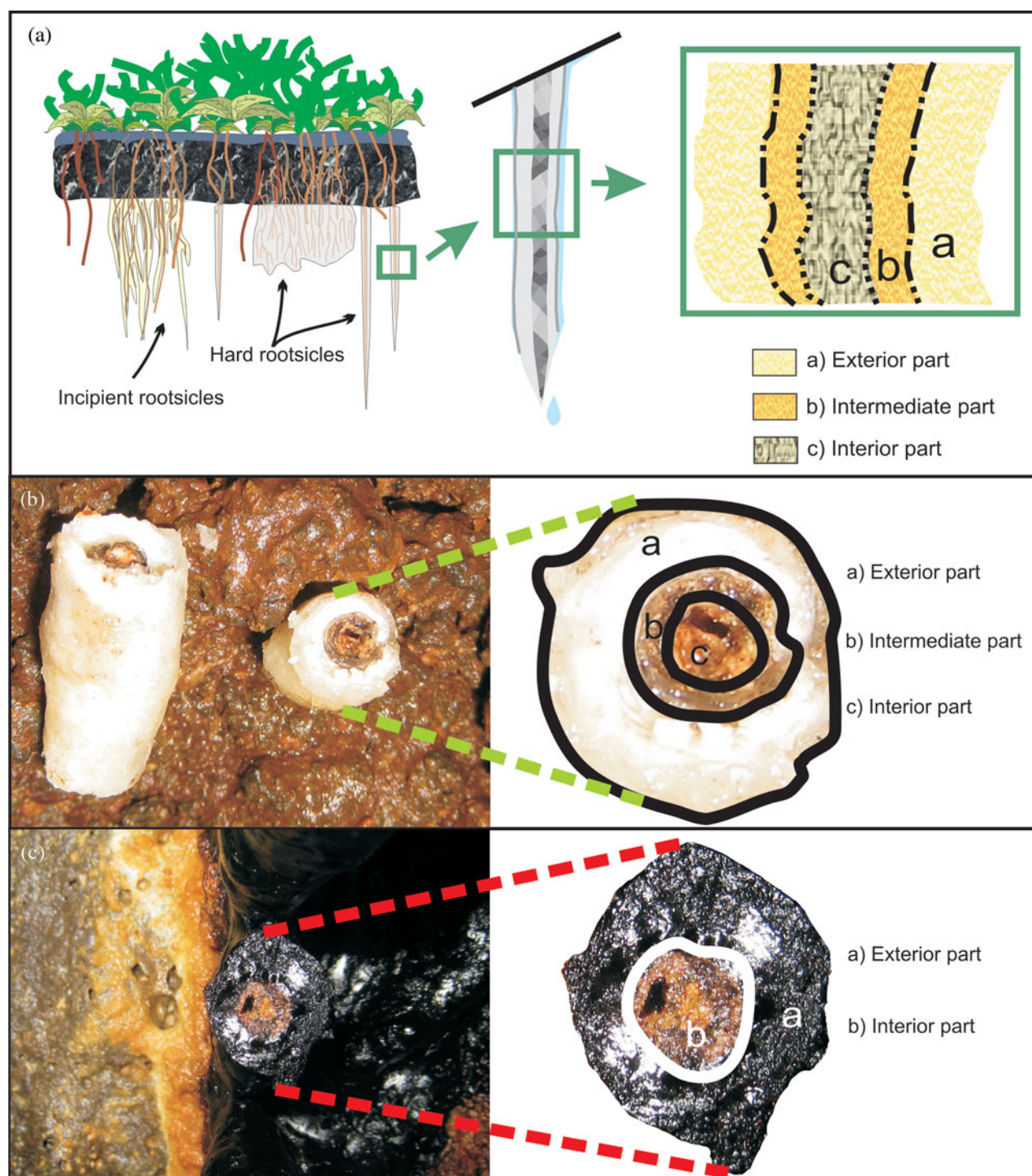


Figure 4. (Colour online) (a) Sketch showing general features of the root-associated stalactites. (b) Transverse section of a white hard rootsicle showing its three zones. (c) Transverse section of a black spongy rootsicle and its two zones.

material with a lumpy texture, including relics of partially or totally mineralized root; (2) an intermediate zone (<1 mm thick), grey in colour and with a ringed structures (black rings marked the boundary between the intermediate and exterior zone); and (3) an exterior zone (0.5–1 cm) consisting of pearly white rings (all of submillimetre thickness).

The red hard rootsicles were formed by intercalations of red, orange and black rings; it was very difficult to discern any of the zones seen in the white rootsicles.

Black and white patches or 'veins' were seen at their surface (Fig. 3f). In some cases, the hard rootsicles appeared to be a mixture of the white and red varieties.

5.a.3. Black spongy rootsicles

Although mainly black in colour (Fig. 3g), these spongy rootsicles occasionally had a yellow interior (Fig. 4c). Those that were only black had no ringed structure, millimetre-sized holes and a porous texture.

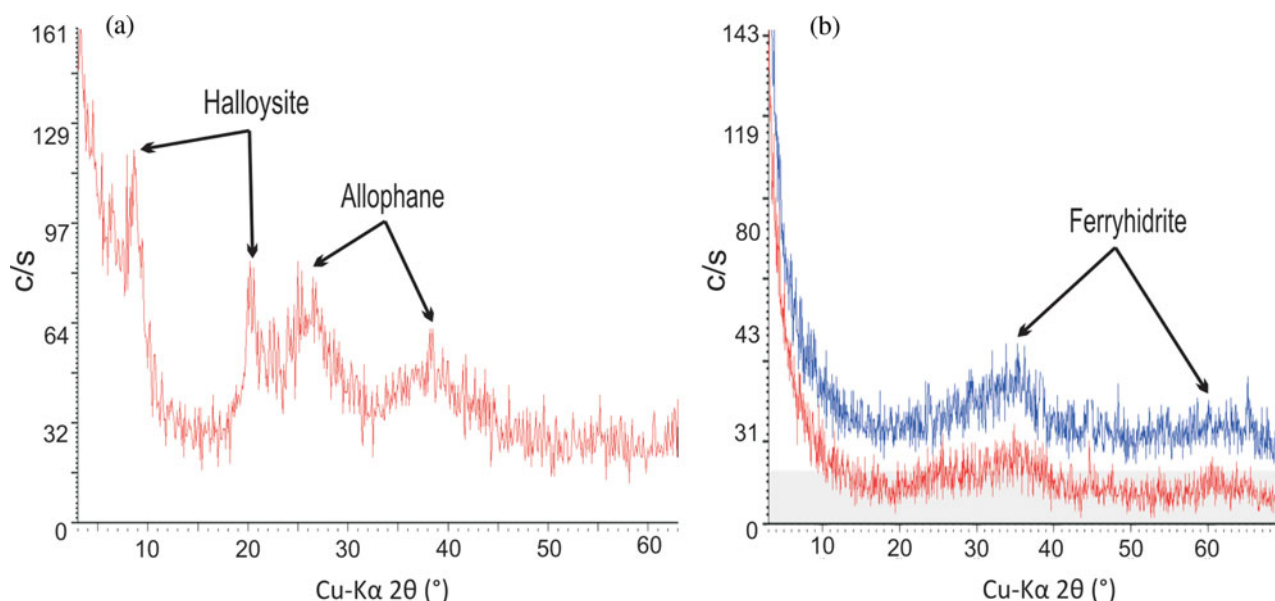


Figure 5. (Colour online) X-ray diffraction (XRD) patterns of: (a) a white hard rootsicle, showing allophane and halloysite peaks; and (b) a red hard rootsicle, showing the main Fe oxi-hydroxide band and small amounts of allophane (red line).

Those with a black exterior and yellow interior showed a diffuse and lumpy ringed structure (Fig. 4c). They contained relics of rotten roots.

5.a.4. Rootsicle distribution and cave water pH

The rootsicles showed a well-defined distribution in the lava tube (Fig. 2). The incipient and white hard rootsicles were found mostly in the left gallery within the first 40 m of the entrance of the lava tube, and also at specific points throughout the right gallery where the roof was closer to the ground surface (Fig. 2). The red hard rootsicles were found in the right gallery some 60 m from the entrance of the lava tube (Fig. 2), and were more abundant than the incipient and white hard rootsicles. The black spongy rootsicles appeared only in the right gallery in four places at 100, 150 and 250 m from the entrance and at the end of the gallery (Fig. 2).

The mean pH of the water in the cave (dripwater, runoff, small pools and puddles throughout the lava tube) was 6.83 ± 0.48 . The dripwater associated with the incipient, white hard, red hard and black spongy rootsicles had a pH of 6.71, 6.57, 7.35 and 5.76, respectively.

5.b. Mineralogy

5.b.1. X-ray diffraction analysis

The degree of organization of the phases of the rootsicles was low and the XRD patterns very simple and weak, with broad bands that varied according to the studied zones. All the rootsicles were composed of poorly crystalline minerals that were more easily characterized in the hard rootsicles.

The XRD patterns of the white rootsicles showed two prominent bands: the first at 15–35° 2θ, peaking at 26–

27° 2θ (3.3 Å), and another small band at 35–45° 2θ with a maximum at 40° 2θ (2.2 Å). Both correspond to allophane (Wada, 1989) (Fig. 5a). Allophane has no fixed chemical composition, and produces several XRD patterns (Childs, Matsue & Yoshinaga, 1990). The patterns studied by the latter authors revealed either Si-rich allophane (Al:Si = 1:1) or Al-rich allophane (Al:Si = 2:1), although the difference between these patterns was very small. In some of the present samples, the diffraction patterns showed two extra weak peaks at 8–9° 2θ (10.15 Å) and 20° 2θ (4.41 Å), probably due to the presence of small amounts of halloysite (Fig. 5a). Allophane was also identified in the incipient white hard and black spongy rootsicles.

XRD analysis of the red hard rootsicles revealed patterns with a scattering band peaking at 35–36° 2θ (2.50 Å), corresponding to poorly crystalline Fe oxi-hydroxides (Fig. 5b). In some cases, two incipient distinctive bands occurred: a main broad band, peaking at 35–36° 2θ (2.50 Å) and a small broad band peaking at 62–63° 2θ (1.49 Å) (Fig. 5b). Both bands define the presence of incipient '2-line' ferrihydrite (Jambor & Dutrizac, 1998). Both phases are referred to here as reflecting hydrous ferric oxi-hydroxide (HFO) minerals. These minerals were also identified in spots, patches and some rings in all rootsicles types.

5.b.2. Micro-Raman analysis

Micro-Raman spectrometry analysis of the rootsicles was performed to determine the characteristics of the carbonaceous matter (CM) and the composition of the black patches and layers not identified by XRD. The Raman spectra confirmed the presence of disordered CM, hausmannite and hisingerite (iron (III) phyllosilicate). The CM showed two vibrational bands in the exterior zone of the white hard rootsicles. The

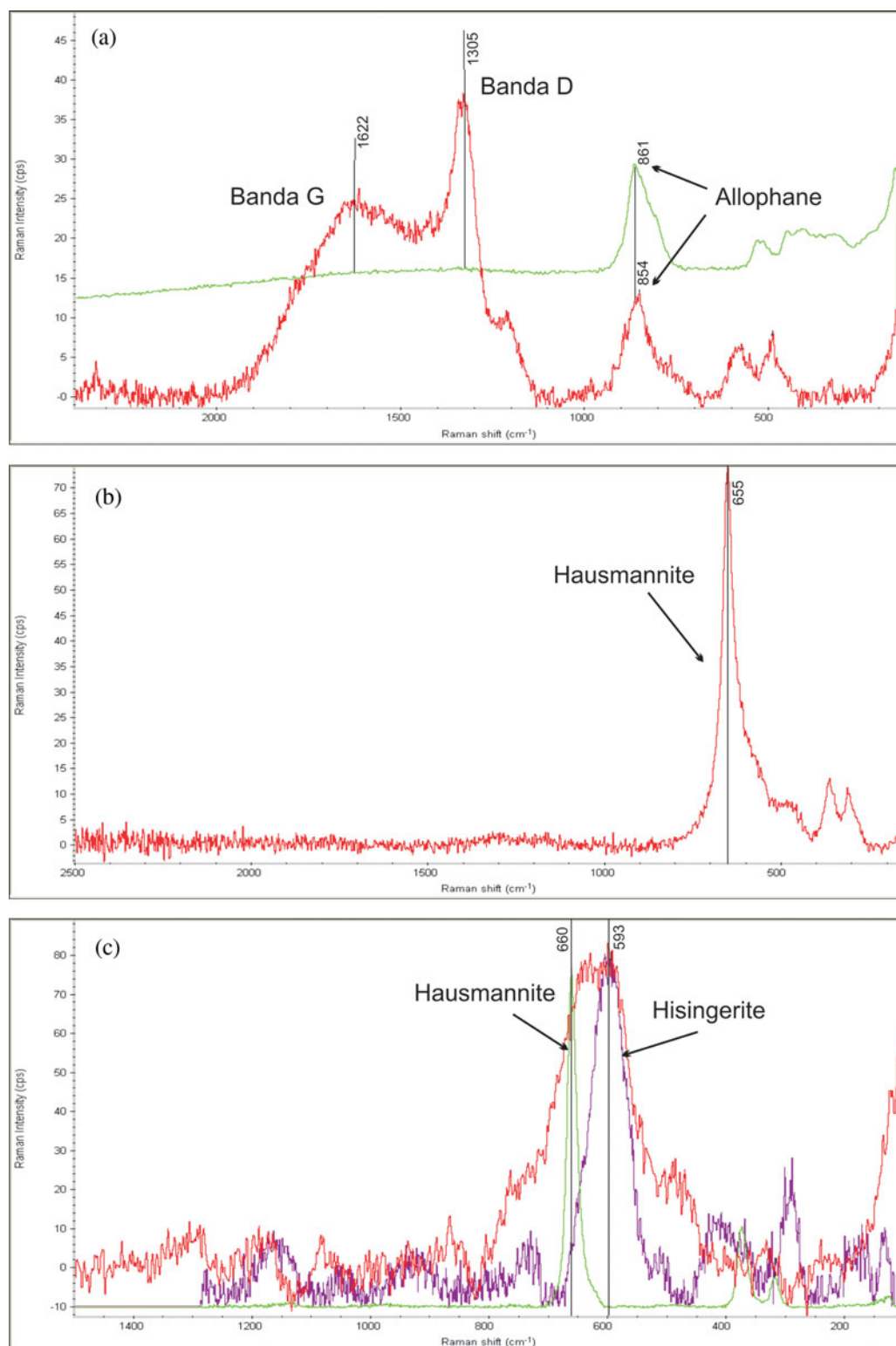


Figure 6. (Colour online) Raman spectra. (a) Spectrum for the external zone of a white hard rootsicle. The carbonaceous matter showed G and D vibrational bands that mix that for allophane (upper line). (b) Spectrum for a black layer showing the presence of hausmannite (peak at 665 cm^{-1}). (c) Spectrum of a black spot in which the hausmannite peak is the widest since it is mixed with that for hisingerite at around 590 cm^{-1} .

position of the prominent first band varied between 1300 and 1350 cm^{-1} (Fig. 6a) and corresponded to the commonly named D1 defect band (Beyssac *et al.* 2003). The wider, second band at around 1620 cm^{-1} (Fig. 6a) can be interpreted as the G band of the disordered CM, but with interference from a D2 band. In the brown and

yellow interior part of the white hard rootsicles, the D1 band was the most important feature of the disordered CM. In some cases it was the only band (no D2/G was present). The CM bands were frequently accompanied by a peak at around 850 cm^{-1} corresponding to allophane (Fig. 6a).

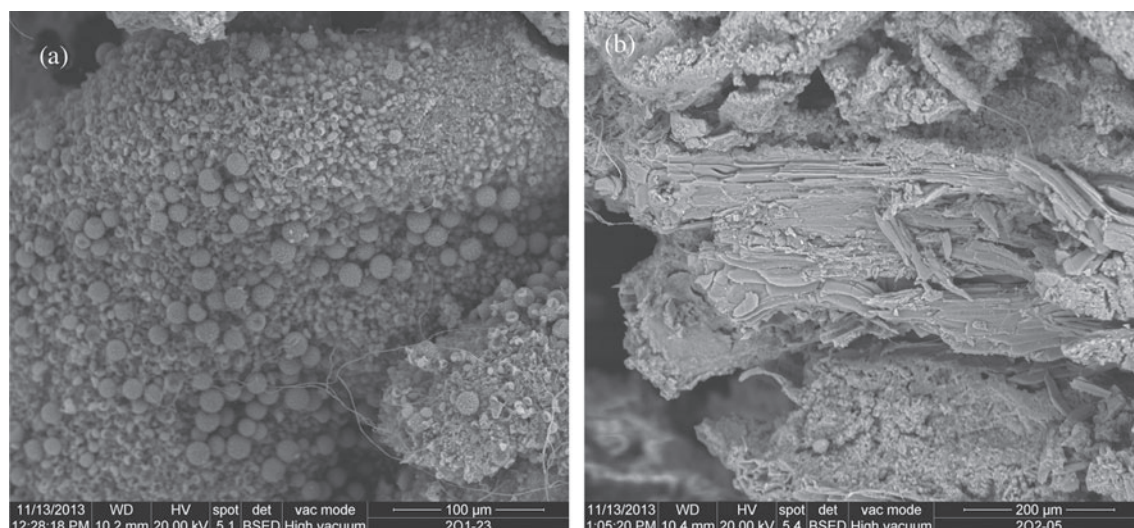


Figure 7. SEM images of incipient rootsicles: (a) exterior organic coat reveals a microbial component, mainly bacteria and fungi; and (b) well-preserved root tissues replaced by Si-rich allophane.

The Raman spectra of the black patches showed a peak at $650\text{--}660\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 6b), sometimes along with those of the disorganized CM and allophane. This agrees with the Raman signal for hausmannite (Mn_3O_4), which consists of a very sharp peak at about 660 cm^{-1} (Julien *et al.* 2004; Mironova-Ulmane *et al.* 2009). In some spectra the hausmannite peak (660 cm^{-1}) was the widest since it was mixed with the hisingerite peak (590 cm^{-1}) (Fig. 6c).

5.c. SEM observations

5.c.1. Incipient rootsicles

The incipient rootsicles were formed by mineralized or rotten roots with an organic coating. This coating included a large microbial component mainly composed of bacteria, spores and fungi in the form of filaments, microspheres, pompons and biofilms (Fig. 7a). According to the EDX data, this organic component was mixed with the allophane.

The rootsicles sometimes showed well-preserved root tissues, totally or partially replaced by Si-rich allophane (Fig. 7b), as deduced from their EDX composition (atomic Al/Si ratio: 1.02 ± 0.08 , atomic C/Si ratio: 2.54 ± 1.13). The rotten roots had a lumpy appearance; no root tissues were preserved. The lumpy masses of allophane microspheres ($\leq 0.5\text{ }\mu\text{m}$ in diameter) were mixed with root relics. EDX analyses showed allophane rich in Si (atomic Al/Si ratio: 1.15 ± 0.15) plus minor elements such as Ca, Fe and Mn, and sporadically Na, Cl and Mg. Manganese oxides were present as scattered spheres/masses ($5\text{--}15\text{ }\mu\text{m}$ in diameter).

5.c.2. Hard rootsicles

The three zones described in the white hard rootsicles (Fig. 4a) were studied by SEM. The exterior zone was composed of intercalations of compact thin rings

($3\text{--}15\text{ }\mu\text{m}$) with botryoidal surfaces, and porous rings formed mainly by partially or totally mineralized filaments (Fig. 8a). The compact rings were formed by allophane microspheres ($\leq 0.5\text{ }\mu\text{m}$ in diameter), together producing botryoidal aggregates (Fig. 8a). EDX analyses showed the allophane to be rich in Al (atomic Al/Si ratio 1.86 ± 0.13) and often to include other minor elements such as Ca, Fe and Mn and sporadically Na, K, S and Cl. Cemented and thick mineralized filaments were observed at the base of these compact rings (Fig. 8b). The porous rings were composed of networks of partially (Fig. 8c) or totally (Fig. 8d) mineralized filaments and allophane microspheres. These microspheres fill any porosity, and cover and thicken the filaments (Fig. 8c). The black spots on the surface of some allophanic hard rootsicles were formed by lumpy reticular layers of manganese oxide and allophane spheres.

The intermediate zone was composed of thin allophanic rings mixed with many reticular manganese oxide spheres (Fig. 8e). These spheres were sometimes covered by biofilms and exopolysaccharides (EPS) (Fig. 8f), and found individually or in aggregates. EDX analyses showed these manganese oxide spheres to include minor elements such as Al, Si, Mn, Fe, Zn and Ce (Fig. 9a). Thin layers of manganese oxides were also seen between the thin allophanic rings (Fig. 9b).

The interior zone was formed of a mixture of root relics (Fig. 9c), allophane microspheres, reticular manganese oxide spheres, mineralized filaments, fungi, biofilms and EPS. The roots were either mineralized or rotten. Mineralized roots showed well-preserved tissues due to their partial or total replacement by allophane (Fig. 9d). The rotten roots were covered by many filaments, biofilms and EPS, all mixed with allophane microspheres and manganese oxide spheres ($5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$) (Fig. 9e). Sporadically, the filaments showed helical, stalked morphologies (*Gallionella s.p.*) and appeared within the vessels of the root tissues (Fig. 9f). Thin

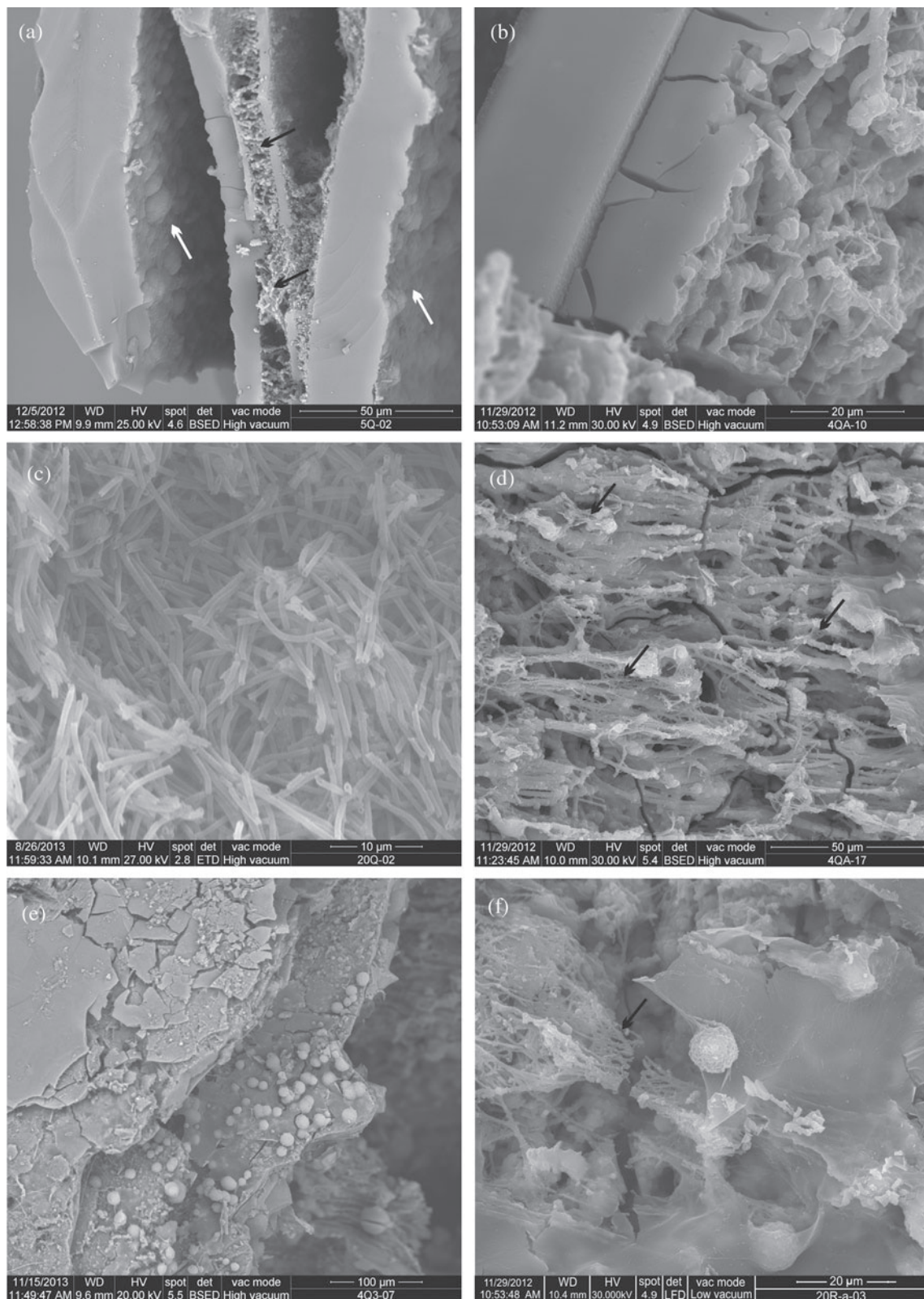


Figure 8. SEM images of white hard rootsicles. (a) Intercalation of compact and porous rings in the exterior zone. The botryoidal compact rings are formed from allophane microspheres that give rise to botryoidal aggregates (white arrows), plus porous rings formed by bacterial filaments mineralized by allophane (black arrows). (b) Detail of a bacterial filament ring at the base of a compact ring. The filaments are thicker and cemented with allophane, thus building up a more compact ring. (c) Networks of bacterial filaments in the porous rings, with a few replaced by allophane. (d) Networks of bacterial filaments totally replaced by allophane and showing exopolysaccharides (EPS) between them (black arrows). (e) Rings of the intermediate zone. Some allophanic rings showed many scattered spheres of manganese oxides. (f) Detail of the reticular manganese oxide spheres covered by biofilms and EPS (black arrow).

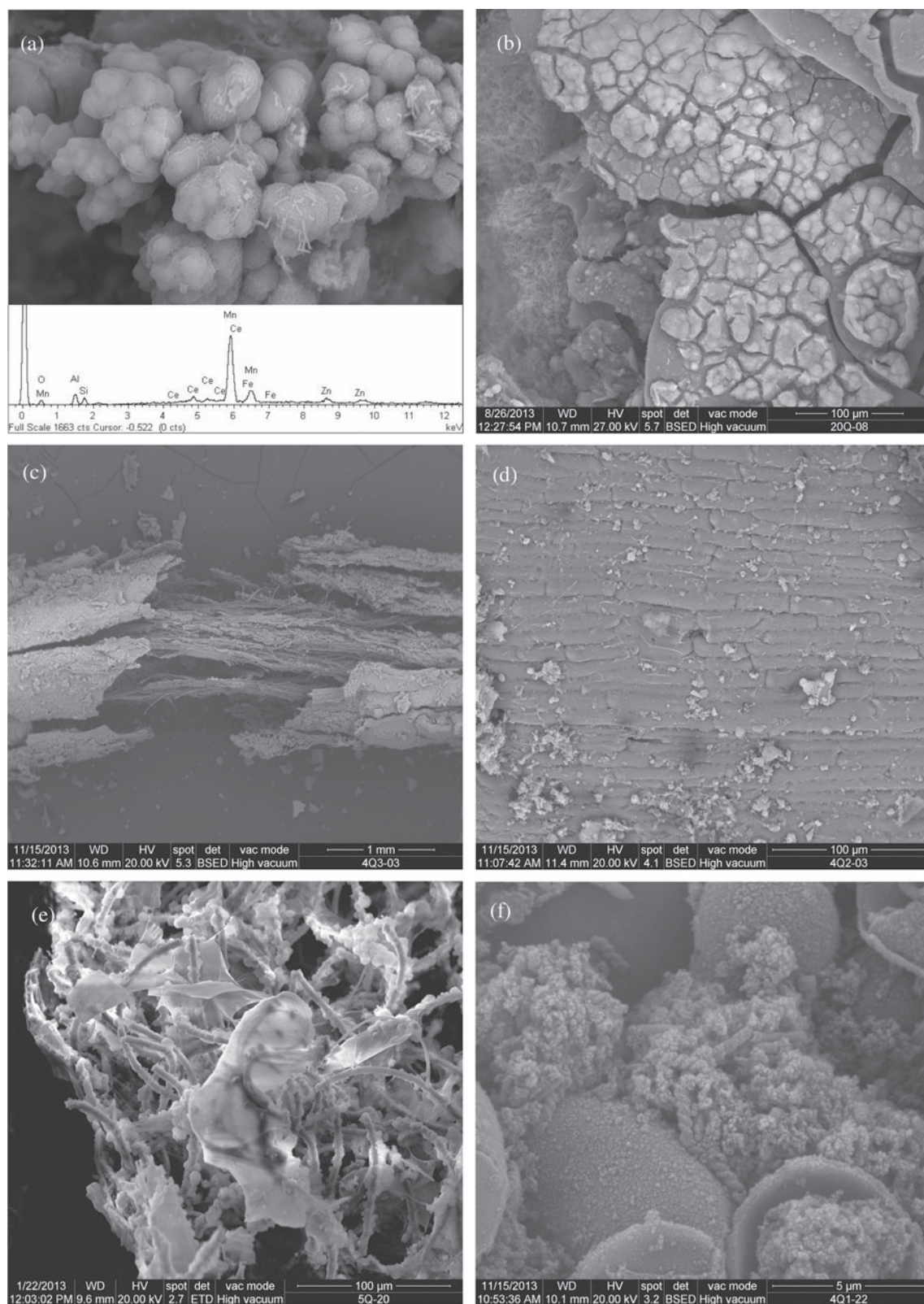


Figure 9. SEM images of white hard rootsicles. (a) Intermediate zone: layers of manganese oxides intercalated between the allophanic rings. (b) Close-up of (a). EDX spectra showed Al, Si, Mn, Fe, Zn and Ce to be incorporated into the spheres of manganese oxides. (c) The interior zone with root relics. (d) Mineralized root with well-preserved tissues. (e) Bacterial filaments, biofilms and EPS, mixed with allophane, covering a rotted root. (f) Bacterial filaments with helical morphologies (*Gallionella s.p.*) appear within the root vessels.

layers of the manganese oxides sometimes surrounded the root remains. The microbial components and the rotten organic matter provided a wealth of C that showed up in the EDS analyses.

The red (ferric) hard rootsicles formed a structure of rings composed of intercalations of compact thin rings (4–10 μm) with botryoidal surfaces, and porous rings formed mainly from mineralized filaments (Fig. 10a).

The ferric minerals showed coalescence microspheres that formed botryoidal morphologies (Fig. 10b). EDX analyses revealed the ferric minerals to be rich in Si (atomic Fe/Si ratio: 4.11 ± 1.5) and to sometimes include other minor elements such as Ca, Co and Mn. The filaments showed mainly straight morphologies (*Lepthotrix* spp.; Fig. 10c) but also some helical forms (*Gallionella* spp.). Occasionally, small accumulations of allophane microspheres appeared between the bacterial filaments (Fig. 10c). Biofilms covered the ferric microspheres inside the porous rings (Fig. 10d). Layers with large accumulations of manganese oxides (Fig. 10e) were between the ring structures. Filaments encrusted by ferric minerals also occurred on Mn oxides (Fig. 10f). No relic root tissues were seen.

5.c.3. Black spongy rootsicles

The black spongy rootsicles showed masses and mineralized filaments of allophane with many reticular spheres and thin layers of Mn oxides (Fig. 11a). EDX analyses showed the allophane to be rich in Si (atomic Al/Si ratio: 1.03 ± 0.1). Other elements such as Fe, Ca and Mn, and sporadically Na, Ti, Mg and Cl, were sometimes included. The roots were partially rotten and showed well-preserved small vessels (Fig. 11b). The best-preserved root tissues were those partially or totally replaced by Si-rich allophane (atomic Al/Si ratio: 1.21 ± 0.08 , C/Si: 3.50 ± 1.40).

6. Discussion

Field observations made at the Galeria da Queimada lava tube revealed the cave roof to be very near the surface of the ground (<0.5 m) and to be covered with volcanic soil. The soils of Terceira, mainly andisols, developed from young volcanic materials under damp temperate conditions (Pinheiro *et al.* 2004). Andisols have a colloid fraction dominated by amorphous and short-range-order materials such as allophane, imogolite, ferrihydrite and Al/Fe–humus complexes (Dahlgren, Saigusa & Ugolini, 2004). These minerals usually form during the early weathering of volcanic materials and some became constituents of the present rootsicles. These rootsicles were formed from infiltrating water that had passed through the soil covering the cave roof. This water would have become loaded with ions from the soil.

6.a. Mineralogical composition: organic versus inorganic precipitation

The incipient rootsicles, white hard rootsicles and black spongy rootsicles were found to be formed mainly of allophane (sometimes with minor halloysite), although the black spongy rootsicles also contained large amounts of Mn oxides. In contrast, the red hard rootsicles were composed mainly of HFO minerals. Mn oxides, and sometimes hisingerite, appeared as minor minerals in all the studied rootsicle types, forming black patches and thin layers or rings. Allophane and HFO minerals have several characteristics in common: (1) they are typical minerals of andisols; (2) they both have poorly ordered phases; (3) their morphologies under the SEM are similar (they have a fabric of microspheres that coalesce and form botryoidal aggregates), and (4) they form compact rings or rings associated with filaments, the shape and size of which are consistent with a bacterial origin (Jones, Renaut & Konhauser, 2005). The microspheres, which had a common structure, probably formed after shrinkage via the partial ordering of a gel that led to the expansion of voids (bubbles) and the partial ordering of the Fe/Si/Al–oxygen network (Eggleton, 1987). Much of the water contained in these non-crystalline minerals is probably found within these bubbles.

6.a.1. Allophane and halloysite formation

The allophane formation conditions in the rootsicles can be established from the data obtained for mineral soils. Dahlgren, Saigusa & Ugolini (2004) indicate that a pH of 5–7 promotes the formation of Al-polymers over Al–humus complexes, and that these Al-polymers react with silica to form allophane. The pH of the drip-water associated with the allophanic white and black rootsicles (6.57 and 5.76, respectively) falls within this interval. Wells *et al.* (1977) described the inorganic deposition of allophane in the stream channels of springs to be caused by a rise in pH on the loss of excess CO_2 .

Few studies have emphasized the role of bacteria in the formation of allophane. Urrutia & Beveridge (1995) and Kawano & Tomita (2002) indicate that poorly ordered Al–Si or Al–Si–Fe minerals are produced on bacterial surfaces as a consequence of interaction with dissolved cations such as Al, Si and Fe. The organic polymers of the bacterial cell act as chemical absorbers as well as a template for the precipitation and growth of poorly ordered Al–Si–Fe minerals. According to the latter authors, in neutral conditions the silicate minerals developing on bacterial surfaces were probably formed by the binding of Si anions via bridging with metal ions bound to the cell surface via its net negative charge.

Halloysite was scarce in the studied rootsicles. Its localization in filamentous bacterial morphologies could not be distinguished by SEM given the small size of the mineral and because its own morphology is sometimes similar to that of bacterial filaments. Halloysite formation via bacterial mediation has been little

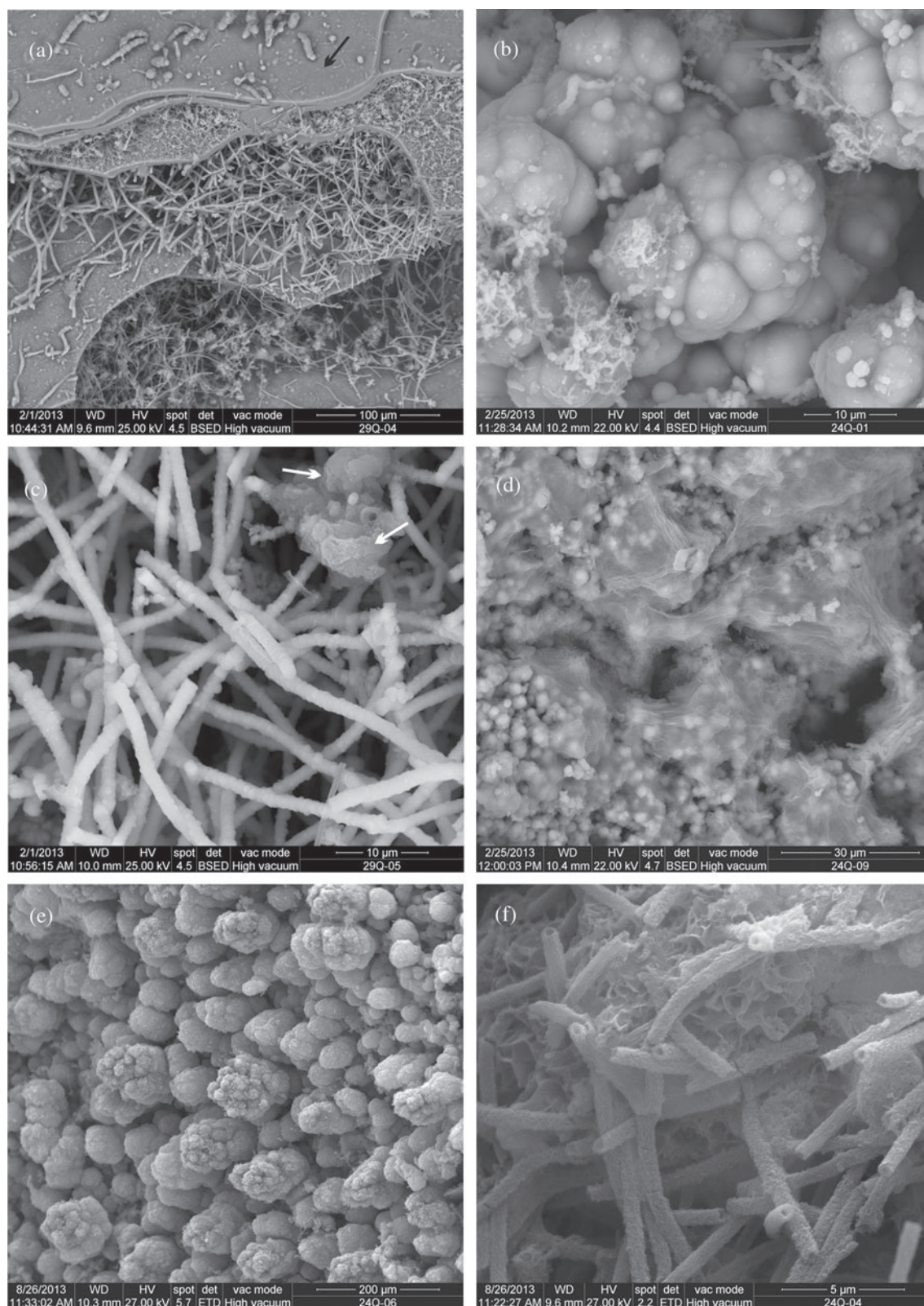


Figure 10. SEM images of red hard rootsicles. (a) Exterior zone with a ferric ring structure. This zone shows the intercalation of compact thin rings with botryoidal surfaces (black arrow) and porous rings formed by mineralized bacterial filaments. (b) Detail of botryoidal morphologies formed by ferric microspheres. (c) Small accumulations of allophane microspheres (white arrow) between the ferric bacterial filaments in the porous rings. (d) Biofilms covering ferric microspheres inside the porous rings. (e) Large accumulations of manganese oxides with botryoidal morphologies in the black spots of a red hard rootsicle. (f) Bacterial filaments encrusted by ferric minerals on reticular accumulations of manganese oxides.

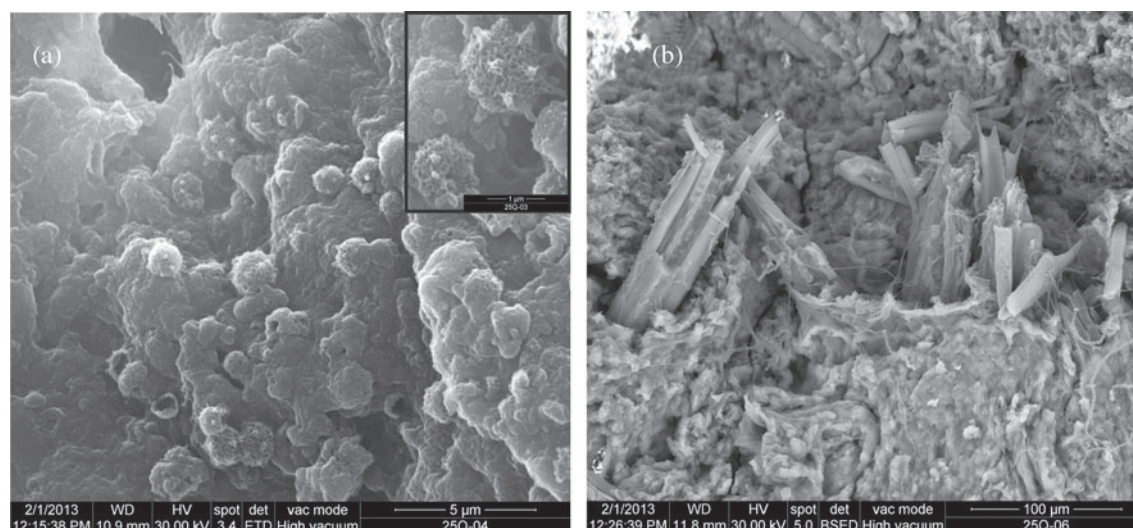


Figure 11. SEM pictures of two black spongy rootsicles. (a) Scattered spheres of manganese oxides in an allophanic mass. Close-up (right) showing the manganese oxide spheres. (b) Fragments of well-preserved allophanic root tissues inside the allophanic mass.

discussed in the literature, but the mechanism behind it may be similar to that of allophane formation. The term bio-halloysite was coined by Tazaki (2005) in studies of laboratory incubations of native minerals and resident microorganisms. This author reports a halloysite-like mineral to form on the cell walls of (tentatively) sulphate-reducing bacteria. Minyard *et al.* (2011) noted the presence of short nanotubes on cell surfaces in a saprolite sample, but fewer on the surrounding minerals. They suggested that cell surfaces may be the preferred sites for halloysite nucleation.

The bacterial genesis of halloysite cannot be clearly established for the present rootsicles since potential inorganic mechanisms exist: (1) the maturation of allophane (Bosák *et al.* 2002) and (2) its formation in preference to allophane when Si exceeds 10 mg L⁻¹ or when annual rainfall is <1600 mm (Parfitt, 2009).

6.a.2. Ferric minerals (HFO minerals and hisingerite)

Ferrihydrite and other hydrated and hydroxylated iron oxide minerals occur widely in caves (Hill & Forti, 1997). Ferric rootsicles, formed mainly by Si-rich HFO minerals (incipient ferrihydrite and less-ordered hydrated oxi-hydroxides), are very extended throughout the Galeria Queimada lava tube. Ferrihydrite is often the predominant iron oxi-hydroxide formed in soils during the early weathering of all volcanic materials (Childs, Matsue & Yoshinaga, 1990) and its presence is significant in the soils of Terceira (Gérard *et al.* 2007). In the laboratory, 2-line ferrihydrite is prepared by the rapid oxidation of Fe (II) solutions or by the rapid neutralization of Fe (III) solutions. This occurs at ambient temperatures and at a pH of about 7 (Jambor & Dutrizac, 1998).

Phoenix *et al.* (2003) showed that bacterial cells immobilize more Fe than bacteria-free systems in solutions with iron concentrations of ≤50 ppm. However, as the concentration increases, non-bacterially-

mediated precipitation begins to dominate. James & Ferris (2004) observed ochre-coloured bacteriogenic iron oxide precipitates to behave as potent substrates for ferric iron precipitation in a creek, with up to 75 % of total iron precipitated. Only 30 % of the total iron precipitated was under purely chemical control. These authors suggested that the macromolecular composition of the cell surfaces evolved as an ecophysiological strategy for obtaining maximum energy yields from Fe²⁺ oxidation via enhanced Fe³⁺ precipitation.

Hisingerite is an amorphous to poorly crystalline hydrated iron silicate that has been proposed as an early product of weathering in iron-rich volcanic deposits (Dahlgren, Saigusa & Ugolini, 2004). This mineral, detected by detailed micro-Raman analysis, occurred only in the black spots of incipient rootsicles and always associated with hausmannite. It was however scarce and probably formed by microbial activity. Iron silicates in conjunction with iron oxides have been found on bacterial surfaces (Fortin, Ferris & Scott, 1998). According to the latter authors, iron silicate formation involves a complex binding mechanism in which Fe forms bridges between the reactive sites on cell walls and silicate anions, thus initiating silicate nucleation.

6.a.3. Manganese oxides

Mn oxides produced by microbial activity are believed to be the most abundant and highly reactive Mn oxide phases in the environment. Microorganisms, especially bacteria but also fungi, are known to catalyse the oxidation of Mn (II) to form Mn (III, IV) oxide minerals (Tebo *et al.* 2004; Rossi *et al.* 2010). Several investigations have addressed the mechanisms of biological Mn (II) oxidation and biomineralization, with special interest shown in the possible existence of a Mn (III) intermediate (hausmannite) (Tebo *et al.* 2004). According to the latter authors, it is reasonable to think that bacteria first oxidize Mn (II) to Mn (III), and then Mn

(III) is oxidized to Mn (IV). Hausmannite (Mn_3O_4) may be a primary product of the enzyme-catalysed Mn (II) oxidation reaction, which later transforms to Mn (IV) oxides abiotically.

6.b. Rootsicle genesis

The roots become a preferential site for the flow of seep water and, when environmental conditions (diffusion of CO_2 but also evaporation) are suitable, for guiding mineral deposition (Forti, 2001). This led to the formation of speleothems over roots (rootsicles), often showing anastomosis (Hill & Forti, 1997). Forti (2001) suggests that the interaction between a root and a growing speleothem might affect the morphology (passive effect) and chemical composition (active effect) of the latter.

6.b.1. Incipient rootsicles

In SEM/EDX analyses, the incipient rootsicles showed a mixture of organic matter and root tissues partially or totally replaced by allophane. Root putrefaction was observed. The organic and gelatinous cover on these rootsicles may be the microbial by-products of decomposition.

The literature contains little information on the replacement of roots by allophane in caves. However, this has been reported in some soils under humid and perhumid conditions and when the weathering environment is neutral to mildly acidic (Dahlgren, Saigusa & Ugolini, 2004). These conditions are similar to those found in the lava tube: the humidity is high and the pH of the dripwater varies from 5.76 to 7.35.

Martin & Lowe (1989) reported root residues with cell root structures preserved by allophane impregnation in a podzol; the present mineral replacement was similar, and tissue structures were preserved. Grathoff, Peterson & Beckstrand (2003) indicate that the residence time of water in woody material is very long, and that wood may serve as a semipermeable membrane that facilitates initial replacement by allophane. The microbial by-products of root decomposition could help in such replacements (Buurman, Peterse & Almendros Martin, 2007; Parfitt, 2009). Kawano & Tomita (2002) report that allophane minerals may precipitate rapidly as an early stage product due to the presence of bacteria.

The incipient rootsicles grow via the laying down of rings of poorly crystalline minerals, forming hard rootsicles.

6.b.2. Hard rootsicles

The hard rootsicles have a central zone of partially or totally mineralized root material and an outer zone composed of concentric rings of allophane or HFO minerals, frequently rich in Si (according to the EDX data).

SEM observations of the white and red hard rootsicles showed that thin compact rings, formed by in-

organic precipitation, are interspersed by rings comprising bacterial filaments with different morphologies. Sometimes bacterial filament rings, initially porous, became progressively cemented and end up as compact rings. Micro-Raman analysis revealed well-developed D1 and D2/G bands of organic matter, a consequence of the presence of large microbial communities inside the ring structures.

In the white hard rootsicles, inorganic allophane precipitation occurred when the meteoric water (acidified by the presence of soil-derived CO_2) infiltrated the present lava tube. The acidic solutions, rich in Si and Al, reached the ceiling of the cave and a rapid neutralization occurred via the degassing of CO_2 , resulting in the inorganic precipitation of allophane. Plant roots may also play an active role in allophane precipitation, notably by causing localized see-saw changes in the CO_2 levels in those areas adjacent to them. The same is seen in calcite precipitation in carbonate rootsicles (Forti, 2001; Taboroši, Hirakawa & Stafford, 2004). The intermediate zone in the white hard rootsicles can be interpreted as reflecting the relationship between the root and the surrounding precipitation environments, as seen in soil rizhocretions.

In the white hard rootsicles, the allophanic porous rings are formed by undetermined bacterial filaments. In the red hard rootsicles, the morphology of the filaments is similar to that of others (attributed to *Leptothrix* spp. and *Gallionella* spp.) in the speleothems of the nearby Buracos lava tube (De los Ríos *et al.* 2011). Both types of bacteria can extract metabolic energy via Fe (II) oxidation under neutral pH conditions. Bacterial activity seems to be clearly involved in red hard rootsicle formation, although inorganic HFO mineral precipitation also occurs to form compact rings. The pH of the dripwater associated with the red hard rootsicles was around 7.35, which would favour both the inorganic (Jambor & Dutrizac, 1998) and organic precipitation of HFO minerals. During periods when the Fe concentration of the dripwater reaches >50 ppm, inorganic HFO mineral precipitation would be favoured over bacterial precipitation (Phoenix *et al.* 2003).

Red hard (HFO minerals) and white (allophane) hard rootsicles clearly develop in different parts of the cave. Indeed, nearly all of the white types are found in the left gallery and most of the red types in the right gallery (see Fig. 2). This might be explained by: (1) differences in the proximity of the lava tube roof to the surface (the incipient and white rootsicles are located in areas where the lava tube roof is closer to the surface than in the red rootsicle area); or (2) the characteristics of the surface located above the lava tube (plant cover, amount of water present, etc.). The surface conditions above a lava tube may directly influence the pH, organic matter and colloidal composition of an andisol (Dahlgren, Saigusa & Ugolini, 2004). The red rootsicles are mainly located below waterlogged areas with small, ephemeral surface ponds and, in many cases, beneath pasture. These same conditions have been observed on the surface above other lava tubes on the island (e.g.

the Buracos or Balcões caves; F. Pereira, pers. comm., 2012) and their speleothems are also formed from Fe oxy-hydroxides (De los Ríos *et al.* 2011). The surface of the left gallery coincides mainly with the boundary of pasture fields, where there is a strong concentration of plants and shrubs (hydrangeas, brambles, ferns, etc.).

6.b.3. Black spongy rootsicles

These show a central zone with a partially or totally mineralized root, plus an outer zone made up of allophane and Mn oxides. Scattered spheres, masses and thin layers of Mn oxides, and sometimes hausmannite (according to the micro-Raman data), were found.

The Mn oxides incorporate minor elements such as Al, Si, Fe, Zn and Ce. Of these, the most interesting are Zn and Ce since their incorporation may indicate a biogenic origin. Miyata *et al.* (2007) indicate that biogenic Mn oxides produced by bacteria have structurally less Mn (III), compensated for by exchangeable charge-balancing cations. Mn-oxidizing bacteria have a suite of enzymes that not only help to scavenge Mn but also associated elements such as Zn (Toner *et al.* 2006). Ce was preferentially incorporated over other rare Earth elements (REEs) into the Mn oxides studied; this might be attributed to the oxidative scavenging of dissolved Ce (III) by Mn oxides. Microorganisms would facilitate this incorporation via specific redox events (Tanaka *et al.* 2010).

The black spongy rootsicles, formed by allophane and Mn oxides but no HFO minerals, are largely located in a specific area of the lava tube (Fig. 2) corresponding to intersections of pasture fields at the surface. In this area there is thick tree cover (*Cryptomeria japonica*) (Dias, Elias & Nunes, 2004).

7. Conclusions

The root-associated stalactites (rootsicles) found in the Galeria da Queimada lava tube are not particularly common since they are formed mainly of allophane, HFO minerals and Mn oxide minerals (the vast majority of rootsicles seen around the world are composed of calcite). Their mineralogical composition and developmental association with microbes render them unique. These rootsicles provide an excellent opportunity for the study of biomineralization induced by microbial activity in caves, especially with respect to allophane; this has never before been described in caves.

The Galeria da Queimada lava tube is home to three rootsicle types – incipient, hard (white and red) and black spongy – of different mineralogy, texture and structure. Allophane, HFO minerals and Mn oxides, typical of andisols (the soil type covering the lava tube roof), precipitated from the dripwater running along the roots and formed all these rootsicles.

Incipient rootsicles are the first step in rootsicle formation. Those inspected showed the microbial products of root putrefaction and the initial replacement of plant tissues by allophane. The microbial by-

products of plant decomposition could help in such replacement. The role of the roots themselves in rootsicle formation is unclear, although they can cause localized changes in dripwater CO₂ levels and thus enhance the initial inorganic precipitation of allophane via the resulting pH changes.

The hard rootsicles (the most developed) have a central zone with partially or totally mineralized roots plus an exterior zone made up of many concentric rings composed of allophane and/or Si-rich HFO minerals. In the white hard rootsicles, the intermediate zone was interpreted as a consequence of the relationship between the root and the surrounding precipitation environment, as seen in soil rhizocretions. The alternation of organic and inorganic precipitation of allophane and Si-rich HFO minerals builds up the ring structure. Organic precipitation is facilitated by bacteria (observed in large quantities in SEM images), which appear as filamentous structures. Some porous bacterial rings become progressively cemented and eventually compact. The changes in the pH of the dripwater and in the cave temperature would favour the inorganic precipitation of allophane and HFO minerals in compact rings, although most precipitation would be bacterially induced.

The mainly straight filament morphologies are indicative of *Leptothrix* spp. The helical morphologies seen (in much smaller numbers) in the ferric rootsicles might be indicative of *Gallionella* spp. In general, organic matter (roots and their decomposition products) and bacterial activity leave their mark in the rootsicles as G and D bands in the CM detected by micro-Raman analysis.

The black spongy rootsicles, formed mainly from allophane and Mn oxides, conserve rotten root material. It is reasonable to hypothesize that microorganisms (especially bacteria), but also fungi, catalyse the oxidation of Mn (II) to form Mn (III, IV) oxide minerals. Zn and Ce were incorporated into these manganese oxides, probably also as a consequence of microbial activity. Mn oxide minerals, and occasionally hisingerite, appear as black patches, spots and thin layers in all the types of rootsicle examined.

The white hard, red hard and black spongy rootsicles develop preferentially in different parts of the cave. The surface conditions above the cave roof (pasture fields, or boundaries between these and dense vegetation), may influence the type of rootsicle found. These soils may be of different pH, contain different amounts of organic matter or differ in their colloidal composition, for example. The red hard rootsicles are mainly located under areas of pasture with waterlogged soils and small ponds. The white hard and black spongy rootsicles are mainly located where the roof is close to the surface and where the surface vegetation (hydrangeas, brambles, ferns, etc.) is dense along the boundaries of pasture fields.

Acknowledgements. This work was funded by Project CGL2011-27826-CO2-02 from the Spanish Ministry of Science and Innovation. R.D. was supported by a CSIC

JAE-Predoc grant co-financed by the European Social Fund (ESF). The authors are grateful to Fernando Pereira of the *Associação Os Montanheiros*, Terceira for local logistic support to C. Riquelme of the University of Terceira and fieldtrip support to F. Sánchez. L. Tormo, M. Furió and A.J. García of the Non-Destructive Analytical Techniques Laboratory at the *Museo Nacional de Ciencias Naturales* (CSIC), Madrid are thanked for assistance with SEM-EDS-WDS. We thank an anonymous reviewer and Dr Paolo Forti for their detailed review of the manuscript. We thank A. Burton for editing and language assistance.

References

- BARTON, H. A. & NORTHUP, D. E. 2007. Geomicrobiology in cave environments: past, current and future perspectives. *Journal of Cave and Karst Studies* **69**, 163–78.
- BEYSSAC, O., GOFFÉ, B., PETITET, J.-P., FROIGNEUX, E., MOREAU, M. & ROUZAUD, J.-N. 2003. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy* **59**, 2267–76.
- BORGES, P. A. V., PEREIRA, F. & SILBER, A. 1992. Grutas e algares dos Açores. I. Seis novas topografias de tubos de lava fa ilha Terceira. In *Espeleológica, O.M.S.d.E. 3º Congresso Nacional de Espeleologia e do 1º encontro Internacional de Vulcanoespeleologia das Ilhas Atlânticas: Lisboa-Portugal*, pp. 2–26.
- BORGES, P. A., SILVA, A. & PEREIRA, F. 1992. Caves and pits from the Azores with some comments on their geological origin, distribution and fauna. In *Proceedings of the 6th International Symposium on Vulcanoespeleology*, Hilo, Hawaii. National Speleological Society, pp. 121–51.
- BOSÁK, P., BELLA, P., CILEK, V., FORD, D. C., HERCMAN, H., KADLEC, J., OSBORNE, A. & PRUNER, P. 2002. Ochtná Aragonite Cave (Slovakia): morphology, mineralogy and genesis. *Geologica Carpathica* **53**, 399–410.
- BOSTON, P. J., SPILDE, M. N., NORTHUP, D. E., MELIM, L. A., SOROKA, D. S., KLEINA, L. G., LAVOIE, K. H., HOSE, L. D., MALLORY, L. M., DAHM, C. N., CROSSEY, L. J. & SCHELBLE, R. T. 2001. Cave biosignature suites: microbes, minerals, and Mars. *Astrobiology* **1**, 25–55.
- BUURMAN, P., PETERSE, F. & ALMENDROS MARTIN, G. 2007. Soil organic matter chemistry in allophanic soils: a pyrolysis-GC/MS study of a Costa Rican *osol* catena. *European Journal of Soil Science* **58**, 1330–47.
- CALVERT, A. T., MOORE, R. B., MCGEEHIN, J. P. & RODRIGUES DA SILVA, A. M. 2006. Volcanic history and ⁴⁰Ar/³⁹Ar and ¹⁴C geochronology of Terceira Island, Azores, Portugal. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **156**, 103–15.
- CASTAÑO, R., REDONDO VEGA, J. & FERNÁNDEZ MARTÍNEZ, E. 2010. La cueva de Valdelajo (Sahelices de Sabero, León): una pequeña joya geológica en una comarca minera. In *Una Visión Multidisciplinar del Patrimonio Geológico y Minero* (eds P. F. e. I. Rábano), pp. 47–61. Cuadernos del Museo Geominero. Madrid, Instituto Geológico y Minero de España.
- CHILDS, C. W., MATSUE, N. & YOSHINAGA, N. 1990. Ferrihydrite in volcanic ash soils of Japan. *Soil Science and Plant Nutrition* **37**, 299–311.
- DAHLGREN, R. A., SAIGUSA, M. & UGOLINI, F. C. 2004. The nature, properties and management of volcanic soils. *Advances in Agronomy* **82**, 113–82.
- DAZA, R. & BUSTILLO, M. A. 2013. Mineralogía de los bioespeleotemas de la “Galeria da Queimada” (Terceira, Azores). *Macla* **17**, 43–4.
- DE LOS RÍOS, A., BUSTILLO, M. A., ASCASO, C. & CARVALHO, M. R. 2011. Bioconstructions in ochreous speleothems from lava tubes on Terceira Island (Azores). *Sedimentary Geology* **236**, 117–28.
- DIAS, E., ELIAS, R. B. & NUNES, V. 2004. Vegetation mapping and nature conservation: a case study in Terceira Island (Azores). *Biodiversity and Conservation* **13**, 1519–39.
- EGGLETON, R. A. 1987. Noncrystalline Fe-Si-Al-oxyhydroxides. *Clays and Clay Minerals* **35**, 29–37.
- FORTI, P. 2001. Biogenic speleothems: an overview. *International Journal of Speleology* **30**, 39–56.
- FORTI, P. 2005. Genetic processes of cave minerals in volcanic environments: an overview. *Journal of Cave and Karst Studies* **67**, 3–13.
- FORTIN, D., FERRIS, F. G. & SCOTT, S. D. 1998. Formation of Fe-silicates and Fe-oxides on bacterial surfaces in samples collected near hydrothermal vents on the Southern Explorer Ridge in the northeast Pacific Ocean. *American Mineralogist* **83**, 1399–408.
- FRANÇA, Z., CRUZ, J. V., NUNES, J. C. & FORJAZ, V. H. 2003. Geologia dos Açores: uma perspectiva actual. *Açoreana* **10**, 11–140.
- GÉRARD, M., CAQUINEAU, S., PINHEIRO, J. & STOOPS, G. 2007. Weathering and allophane neoformation in soils developed on volcanic ash in the Azores. *European Journal of Soil Science* **58**, 496–515.
- GRATHOFF, G., PETERSON, C. & BECKSTRAND, D. 2003. Coastal dune soils in Oregon, USA, forming allophane, imogolite and gibbsite. In *2001. A Clay Odyssey*, pp. 197–204. Proceedings of the 12th International Clay Conference, Bahia Blanca.
- HILL, C. A. 1999. Mineralogy of Kartchner Caverns, Arizona. *Journal of Caves and Karst Studies* **61**, 73–8.
- HILL, C. A. & FORTI, P. 1997. *Cave Minerals of the World*. Alabama, USA, National Speleological Society, Huntsville, 463 pp.
- JAMBOR, J. L. & DUTRIZAC, J. E. 1998. Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chemical Reviews* **98**, 2549–86.
- JAMES, R. E. & FERRIS, F. G. 2004. Evidence for microbial-mediated iron oxidation at a neutrophilic groundwater spring. *Chemical Geology* **212**, 301–11.
- JAMES, J., JENNINGS, J. & DYSON, H. 1982. Mineral decoration and weathering of the caves: Wombeyan Caves. *Sydney Speleological Society* **8**, 121–36.
- JASINSKA, E. J., KNOTT, B. & MCCOMB, A. J. 1996. Root mats in ground water: a fauna-rich cave habitat. *Journal of the North American Benthological Society* **15**, 508–19.
- JONES, B., RENAUT, R. & KONHAUSER, K. 2005. Genesis of large siliceous stromatolites at Frying Pan Lake, Waimangu geothermal field, North Island, New Zealand. *Sedimentology* **52**, 1229–52.
- JULIEN, C. M., MASSOT, M. & POINSIGNON, C. 2004. Lattice vibrations of manganese oxides: Part I. Periodic structures. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **60**, 689–700.
- KASAMA, T. & MURAKAMI, T. 2001. The effect of microorganisms on Fe precipitation rates at neutral pH. *Chemical Geology* **180**, 117–28.
- KAWANO, M. & TOMITA, K. 2002. Microbiotic formation of silicate minerals in the weathering environment of a pyroclastic deposit. *Clays and Clay Minerals* **50**, 99–110.

- MARTIN, D. E. & LOWE, L. E. 1989. Characterization and classification of root mat horizons in some coastal British Columbia podzols. *Canadian Journal of Soil Science* **69**, 17–23.
- MINYARD, M. L., BRUNS, M. A., MARTÍNEZ, C. E., LIERMANN, L. J., BUSS, H. L. & BRANTLEY, S. L. 2011. Halloysite nanotubes and bacteria at the saprolite–bedrock interface, Rio Icacos Watershed, Puerto Rico. *Soil Science of Society America Journal* **75**, 348–56.
- MIRONOVA-ULMANE, N., KUZMIN, A. & GRUBE, M. 2009. Raman and infrared spectromicroscopy of manganese oxides. *Journal of Alloys and Compounds* **480**, 97–9.
- MIYATA, N., TANI, Y., SAKATA, M. & IWAHORI, K. 2007. Microbial manganese oxide formation & interaction with toxic metal ions. *Journal of Bioscience and Bioengineering* **104**, 1–8.
- NORTHUP, D. E., MELIM, L. A., SPILDE, M. N., HATHAWAY, J. J. M., GARCIA, M. G., MOYA, M., STONE, F. D., BOSTON, P. J., DAPKEVICIUS, M. L. N. E. & RIQUELME, C. 2011. Lava cave microbial communities within mats and secondary mineral deposits: implications for life detection on other planets. *Astrobiology* **11**, 601–18.
- NUNES, J. C. 2000. Notas sobre a geologia da Ilha Terceira. *Açoreana* **9**, 205–15.
- NUNES, J. C. 2004. Geologia, vulcanismo e sismologia. In *Atlas Básico dos Açores* (ed. V. H. Forjaz). Observatório Vulcanológico e Geotérmico dos Açores, Ponta Delgada.
- NUNES, J. C., GARCIA, P., LIMA, E. A., COSTA, M. P. & PEREIRA, F. 2008. New geological insights for the Azores Islands (Portugal) Lava Caves. *XIII International Symposium on Vulcanospeleology*, 1–10 September, Korea.
- PARFITT, R. L. 2009. Allophane and imogolite: role in soil biogeochemical processes. *Clay Minerals* **44**, 135–55.
- PHOENIX, V. R., KONHAUSER, K. O. & FERRIS, F. G. 2003. Experimental study of iron and silica immobilization by bacteria in mixed Fe–Si systems: implications for microbial silicification in hot springs. *Canadian Journal of Earth Sciences* **40**, 1669–78.
- PINHEIRO, J. 2012. Caracterização geral dos solos da ilha Terceira (Açores) que se enquadram na Ordem andisol. In V Congresso Ibérico da Ciência do Solo 2012. *Guia de Campo. Excursão técnico-científica. Os Andossolos da ilha Terceira e paisagens associadas*, pp. 26–41.
- PINHEIRO, J., SALGUERO, M. T. & RODRIGUEZ, A. 2004. Genesis of placic horizons in andisols from Terceira Island Azores, Portugal. *Catena* **56**, 85–94.
- ROSSI, C., LOZANO, R. P., ISANTA, N. & HELLSTROM, J. 2010. Manganese stromatolites in caves: El Soplao (Cantabria, Spain). *Geology* **38**, 1119–22.
- SELF, S. & GUNN, B. 1976. Petrology, volume and age relations of alkaline and saturated peralkaline volcanics from Terceira, Azores. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **54**, 293–313.
- TABOROŠI, D., HIRAKAWA, K. & STAFFORD, K. 2004. Interactions of plant roots and speleothems. *Journal of Subterranean Biology* **2**, 43–51.
- TAMAS, T. & UNGUREANU, R. 2010. Mineralogy of speleothems from four caves in the Pucăreț-Boiu Mare Plateau and the Baia Mare Depression (NW Romania). *Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Geologia* **55**, 43–9.
- TANAKA, K., TANI, Y., TAKAHASHI, Y., TANIMIZU, M., SUZUKI, Y., KOZAI, N. & OHNUKI, T. 2010. A specific Ce oxidation process during sorption of rare earth elements on biogenic Mn oxide produced by *Acremonium* sp. strain KR21–2. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 5463–77.
- TAZAKI, K. 2005. Microbial formation of halloysite-like mineral. *Clays and Clay Minerals* **53**, 224–33.
- TEBO, B. M., BARGAR, J. R., CLEMENT, B. G., DICK, G. J., MURRAY, K. J., PARKER, D., VERITY, R. & WEBB, S. M. 2004. Biogenic manganese oxides: properties and mechanisms of formation. *Annual Review Earth Planetary Science* **32**, 287–328.
- TONER, B., MANCEAU, A., WEBB, S. M. & SPOSITO, G. 2006. Zinc sorption to biogenic hexagonal-birnessite particles within a hydrated bacterial biofilm. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 27–43.
- URRUTIA, M. M. & BEVERIDGE, T. J. 1995. Formation of short-range ordered aluminosilicates in the presence of a bacterial surface (*Bacillus subtilis*) and organic ligands. *Geoderma* **65**, 149–65.
- WADA, K. 1989. Allophane and imogolite. In *Minerals in Soil Environments*, 2nd edition (eds J. B. Dixon and S. B. Weed), pp. 1051–1087. Soil Science Society of America, Madison, WI.
- WELLS, N., CHILDS, C. W. & DOWNES, C. J. 1977. Silica Springs, Tongariro National Park, New Zealand—analyses of the spring water and characterisation of the aluminosilicate deposit. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, 1497–506.

6.3.1.3 Conclusiones parciales

El estudio de minerales, texturas y estructuras de los espeleotemas asociados a raíces “rootsicles” en el tubo de lava de Galeria da Queimada han permitido clasificarlas en tres tipos: incipientes (ocres), duras (blancas y rojas) y esponjosas (negras). Su composición es poco usual en estalactitas ya que están constituidas principalmente por alofana, óxi/hidróxidos de Fe ricos en sílice y óxidos de Mn. Estos minerales son consecuencia de la formación de andisoles que cubren el techo de la Galeria da Queimada.

Las rootsicles incipientes (color ocre) están formadas principalmente por alofana y se interpretan como el primer estadio de formación de las rootsicles, ya que incluyen los primeros productos microbianos debidos a la putrefacción de la raíz y el reemplazamiento inicial de los tejidos vegetales. El rol activo de las propias raíces en la formación de las rootsicles, no está claro, aunque estas provocarían cambios locales en los niveles de CO₂ del agua de goteo y así favorecerían la precipitación inorgánica inicial de alofana a través de los cambios de pH resultantes.

Las rootsicles duras están formadas esencialmente por anillos de alofana (blancas) y óxi/hidróxidos de Fe ricos en sílice (rojas). Son las más desarrolladas y presentan una zona central con raíces o fragmentos de estas, parcial o totalmente mineralizadas, y una zona exterior compuesta por muchos anillos concéntricos (alternancia de compactos y porosos). Cabe destacar, que las rootsicles duras, de color blanco, presentan como peculiaridad una zona intermedia, interpretada como una consecuencia de la relación entre la raíz y el ambiente de precipitación que la rodea.

Las rootsicles negras y esponjosas formadas principalmente por alofana y óxidos de Mn también conservan en su interior restos de raíz podrida. Aunque no se observan estructuras filamentosas, se plantea también la hipótesis de que las bacterias catalizan la oxidación de Mn (II) para formar minerales de óxidos de Mn (III, IV). El Zn y el Ce incorporados en estos óxidos de Mn probablemente también son consecuencia de la actividad microbiana. Además de en las rootsicles negras, los minerales de óxidos de Mn (ej. hausmanita, detectada en Micro-Raman), y ocasionalmente la hisingerita, aparecen como pequeñas manchas y láminas finas de color negro en todos los otros tipos rootsicles estudiadas.

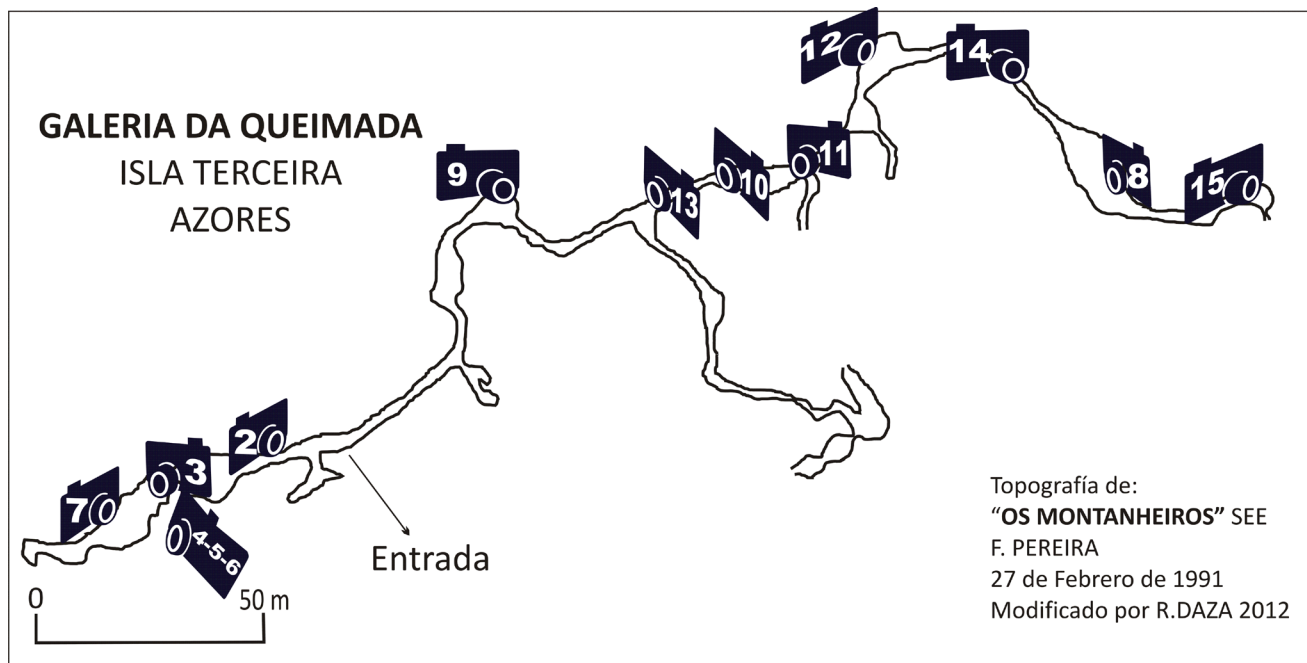
La presencia de actividad bacteriana es evidente en todos los tipos de rootsicles encontrados en Galeria da Queimada. La estructura en anillos de las rootsicles duras, es debida a la alternancia entre la precipitación inorgánica o orgánica. Es decir, los anillos compactos están formados por los minerales precipitados inorgánicamente (debido a cambios en la temperatura y el pH del agua de goteo) y los porosos están formados por estructuras filamentosas, atribuidas a bacterias más o menos mineralizadas y que favorecieron la precipitación del mineral. Estas bacterias filamentosas se presentan con formas rectas, que podrían ser indicativas de la

bacteria *Leptothrix* sp o con formas helicoidales en menor cantidad, que podrían ser indicativas de la bacteria *Gallionella* sp. La materia orgánica de las raíces y sus productos de descomposición, junto con la actividad bacteriana dejan evidencias claras cuando se estudian en Micro-Raman ya que se observan claramente las bandas G y D correspondientes a materia orgánica.

Se observa una distribución evidente y preferencial de los tipos de rootsicles a lo largo del tubo volcánico de Galeria da Queimada. Las rootsicles duras y rojas se localizan principalmente bajo áreas de pasto con suelos anegados estacionalmente. En cambio, las rootsicles duras y blancas y las negras esponjosas, por lo general se sitúan donde el techo de la cueva está más cerca de la superficie, y donde la vegetación (plantas altas, tales como, hortensias, helechos, zarzas, etc.) es mucho más densa coincidiendo con los límites de los campos de pasto. Se deduce entonces que los suelos dispuestos encima del techo de la cueva pueden tener diferentes valores de pH, cantidades variables de materia orgánica, o diferir en su composición coloidal, influyendo todo ello, en las aguas que penetran en la cueva a través del goteo canalizado por las raíces.

Galería Fotográfica

Itinerario de Suroeste a Noreste del tubo lávico de Galeiria da Queimada. Fotógrafo: Roberto F. García. Modelos: Carolina Ruiz y Raquel Daza (espeleofoto.com)



Topografía de la cueva Galeria da Queimada.



Foto 1. Entrada del tubo lávico Galeria da Queimada.



Foto 2. Galería izquierda del tubo lávico. Marcas horizontales de diversos niveles de flujos de lava.



Foto 3. Estalactitas de alofana alineadas a partir de grietas longitudinales y transversales en el techo de la galería izquierda.



Foto 4. Recubrimientos blandos de alofana formados por pequeños gours.



Foto 5. Detalle de microgours azulados (alofana y manganeso).



Foto 6. Estalactitas blancas y duras de alofana.



Foto 7. Estalactitas a partir de raíces "rootsicles". Detalle de las raíces mineralizándose en alofana.



Foto 8. Galería derecha del tubo lávico. Estalactitas de óxi/hidróxidos de hierro alineadas en grietas del techo.



Foto 9. Detalle estalactita de óxi/hidróxidos de hierro.



Foto 10. Detalle de un pingo de lava (estalactita de lava).



Foto 11. Estalactita de óxi/hidróxidos de hierro



Foto 12. Grandes columnas óxi/hidróxidos de hierro en la galería derecha del tubo lávico.



Foto 13. Estalactitas negras y esponjosas de alofana y manganeso.



Foto 14. Estalatitas rojas y duras de óxi/hidróxidos de hierro.



Foto 15. Grandes estalactitas de óxi/hidróxidos de hierro alineadas en grietas del techo.

DISCUSIÓN GLOBAL

7

7.1 DIFERENCIAS ENTRE LAS CUEVAS VOLCÁNICAS ESTUDIADAS: CONTEXTO GEOLÓGICO Y CARACTERÍSTICAS GENERALES

Las tres cuevas volcánicas estudiadas en la Isla Terceira son: Branca Opala, Galeria da Queimada (ambas tubos volcánicos) y Algar do Carvão (sima volcánica). Se sitúan al NW, N y centro de la isla respectivamente, pero en diferentes puntos de la misma unidad geológica llamada Zona Basáltica fisural (Nunes, 2000, 2004; França et al. 2003). El tubo lávico de Branca Opala está asociado a los flujos basálticos del episodio eruptivo del Sistema de Cavernícola Malha -Balcões -Chamusca, emitidos por el cono de escorias de Galiarte, y de edad inferior a 6600 a. B.P (Nunes et al. 2014). Este tubo de lava con dos entradas y una claraboya, tiene 99 m de longitud, 0.7–5 m de altura, y una anchura de 1,6–10 m (Borges et al. 1992). En cambio el tubo de Galeria da Queimada se enclava en un flujo de lava basáltico emitido por los conos de escoria de Picos Gordos hace 4500 años (Calvert et al. 2006), con una sola entrada, 640 m de extensión, 0.3–2.5 m de altura y 0.26–10.9 m de anchura (Borges et al. 1992). Por último, la sima de Algar do Carvão, cerca de la caldera de Guilherme Moniz (Nunes, 2000), está situada en un cono volcánico basáltico que estuvo activo aproximadamente hace unos 2.000 años (Forjaz et al. 2004; Nunes et al. 2004), llamado cono de escorias Algar do Carvão. Esta sima está compuesta por una chimenea volcánica y dos cúpulas de gran tamaño, alcanzando una profundidad de 125 m. La parte final desemboca en un lago que en los meses de lluvia puede tener 15-20 m de profundidad, y en los meses de verano puede secarse (Carvalho et al. 2004).

La heterogeneidad entre las tres cuevas volcánicas en tipo, morfología, y situación, suponen grandes diferencias en la composición de las aguas de infiltración, y en los procesos y ambientes de formación. Como consecuencia, existe una gran cantidad y variedad de tamaños, composiciones, tipos de espeleotemas y depósitos. Se pueden definir, espeleotemas subacuáticos (estromatolitos opalinos y restos silicificados en la cueva de Branca Opala (Bustillo et al. 2010; Daza et al. 2012; Daza & Bustillo, 2014a) y espeleotemas subaéreos

(estalactitas asociadas o no a raíces, estalagmitas, coladas, microgours, recubrimientos, etc.) en la sima de Algar do Carvão (Hill & Forti, 1997; Forti, 2005; Daza et al. 2014) y en el tubo lávico de Galeria da Queimada (Daza & Bustillo, 2014b).

7.2 ESPELEOTEMAS DE SÍLICE

Los espeleotemas de sílice suelen formar se en climas templados y húmedos, porque en este tipo de ambientes se favorece la alteración de los silicatos de las rocas y sedimentos, y se producen soluciones acuosas ricas en sílice, las cuales acaban formado espeleotemas pequeños y finos (recubrimientos botroidales, estalactitas, estalagmitas, etc.; Hill & Forti, 1997; Forti, 2005).

Se encuentran referencias de ellos en: rocas volcánicas (Webb & Finlayson, 1987; Forti, 2005; Bustillo et al. 2010; Daza et al. 2012; Miller et al. 2014), granitos (Webb & Finlayson, 1987; Willems et al. 2002; Vidal & Vaqueiro, 2007; Cioccale et al. 2008; Vidal et al. 2010) o cuarcitas y areniscas (Wray, 1999, 2011; Aubrecht et al. 2008, 2012). Algunos autores han determinado también que en los espeleotemas de sílice puede existir actividad microbiana, donde se han observado estructuras filamentos y bacterias filamentosas en algunas ocasiones (Willems et al. 2002, Aubrecht et al. 2008, 2012; Miller et al. 2014).

7.2.1 Variabilidad mineralógica y composicional

Los espeleotemas silíceos estudiados en la cueva de Branca Opala (estromatolitos opalinos y restos vegetales silicificados), y en la sima Algar do Carvão (estalactitas, estalagmitas, coladas y recubrimientos) están formados por la fase mineral de ópalo-A ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), no apareciendo ni ópalo-CT ni cuarzo. La presencia de ópalo es habitual en los tubos volcánicos (Hill & Forti, 1997), sin embargo, es menos frecuente que aparezca en gran cantidad, tal y como pasa en ambas cuevas, y especialmente en la sima de Algar do Carvão, donde los espeleotemas de sílice son los más grandes descritos hasta el momento en la literatura científica.

El ópalo-A se caracteriza por presentar en los espectros de DRX una banda prominente entre $15\text{--}30^\circ 2\theta$, con un máximo centrado alrededor de $22^\circ 2\theta$ ($\sim 4 \text{ \AA}$) (Jones & Segnit, 1971). La anchura total a mitad de la altura (FWHM) varía entre 6 y $8^\circ 2\theta$, lo que determina que es un ópalo-A desordenado (Herdianita et al. 2000).

Los estromatolitos del tubo lávico de Branca Opala están formados por un 80–100% de ópalo-A, presentando feldespatos y piroxenos como minerales accesorios. Estos provienen de

los sedimentos volcanoclásticos finos que se encuentran incluidos dentro de ellos. El ópalo-A que forma la zona microlaminada inferior es más ordenado, con una media de $7.84^\circ 2\theta$ en los valores de FWHM, que el de la zona microlaminada superior donde la media de los valores de FWHM es de $8.00^\circ 2\theta$ (Daza et al. 2012; Daza & Bustillo, 2014a). En cambio, los espeleotemas de la sima de Algar do Carvão están constituidos por un 95–100 % de ópalo-A, y solo en algunos casos se observa <5 % de minerales accesorios (feldespatos, piroxenos y micas). Los valores de la anchura a mitad de la altura (FWHM) del ópalo-A tienen una media de $6.77^\circ 2\theta$. Al comparar el valor medio de la anchura a la mitad de la altura (FWHM) en ambas cuevas, se obtiene que los espeleotemas de Algar do Carvão presentan un ópalo-A más ordenado que en los estromatolitos de Branca Opala.

La ordenación y el envejecimiento, son transformaciones diagenéticas que ocurren en las fases opalinas por efecto del tiempo, implicando pérdida de agua en su composición (Williams & Crerar, 1985). Las diferencias y tipos de agua en el ópalo-A han impedido la plena comprensión de los procesos involucrados en la diagénesis de esta fase mineral (Day & Jones 2008).

Según los análisis realizados por Day & Jones (2008), el contenido en agua del ópalo-A, en geiseres de Nueva Zelanda, varía de 12.1 a 2.1 % en peso. Los ópalos de los estromatolitos de Branca Opala varían entre 12.08 y 0.2 % en peso. Las microlaminaciones blanca y parda refleja que los valores medios son parecidos (5.79 ± 2.6 y 5.18 ± 3.3 % en peso, respectivamente), indicando que los valores altos son similares a los datos de Day & Jones (2008) encontrados en ópalos formados en aguas calientes.

En el caso de los espeleotemas de sílice de Algar do Carvão, gran parte de los análisis, han sido descartados por que las relaciones atómicas Si/O superaban 0.87, que es el valor máximo necesario para considerar los datos válidos. Los datos válidos en los espeleotemas opalinos de la sima Algar do Carvão muestran gran variabilidad (entre 10.1 a 0.3), dentro de estos valores las microláminas transparentes contienen un 4.41 ± 3.13 en peso de agua, y las microláminas blancas un 3.905 ± 3.20 , por lo que se deduce que las láminas transparentes tendrían más agua que las blancas. En comparación con la cueva de Branca Opala, la sima de Algar do Carvão presenta valores algo menores en contenido en agua.

7.2.2 Diversidad de génesis y ambientes

A pesar de que ambas cuevas presentan espeleotemas de composición mineralógica parecida, la interpretación de los datos petrológicos y observaciones en MEB, indican que tienen génesis muy diferentes.

Todos los estromatolitos opalinos definidos en la cueva de Branca Opala aparecen por debajo de una línea horizontal, interpretada como un nivel fósil de agua que se marca a lo largo de las paredes de la cueva (Daza & Bustillo, 2014a), indicando que los estromatolitos se han formado en condiciones subacuáticas, bajo la superficie de un paleolago. Los estromatolitos encontrados sobre las paredes del tubo volcánico presentan formas botroidales, sin embargo, los encontrados en el techo presentan morfologías en forma de nube ("*clouds*"), según Hill & Forti (1997). los espeleotemas en forma de nube, representan grandes recubrimientos subacuáticos sobre el relieve de la roca encajante, y este autor presenta como ejemplo los espeleotemas producidos dentro de antiguos lagos en las cuevas de Lechuguilla (New Mexico), y de Giusti en (Italia). Por lo tanto, se deduce que las partes donde se encuentran este tipo de estromatolitos estuvieron totalmente inundadas por el paleolago.

Se describen tres tipos de estromatolitos opalinos en la cueva de Branca Opala: Tipo I, II y III. Respecto el tamaño y la distribución de estos tres tipos de estromatolitos a lo largo del tubo de lava, se observa que los estromatolitos tipo I (más complejos y abundantes) se encuentran a largo de todas las paredes cubiertas por el paleolago. Su tamaño varía aleatoriamente, aunque que por lo general aumentan su tamaño hacia el centro de la cueva donde la columna de agua fue mayor, y por lo tanto estuvieron creciendo a más profundidad (Daza & Bustillo, 2014a). En cambio, los estromatolitos tipo II son muy pequeños y se sitúan justo por debajo de la línea que marca el nivel fósil de agua, y por último, los estromatolitos tipo III se encuentran en los bordes del paleolago donde la columna de agua era muy pequeña. Los estromatolitos opalinos de la cueva Branca Opala, se desarrollan a partir de un biostroma laminado y continuo (Preiss, 1976), creciendo después como acumulaciones en forma de domo y columnas, terminando en un nuevo biostroma tabular.

Actualmente, estos estromatolitos se encuentran en condiciones subaéreas y tapizados por una cáscara oscura fina y dura, hecho que demuestra que no están creciendo. Están compuestos por tres zonas (zona microlaminada inferior, zona intermedia y zona microlaminada superior) que se formaron a partir de diferentes comunidades bacterianas dando lugar a morfologías microlaminadas, arborescentes, cerebroidales, etc. Aubrecht et al. (2008) encuentra en los bioespeleotemas silíceos de la cueva de Charles Brewer, que las capas finas y laminadas están formadas por microbios filamentosos silicificados, mientras que las capas porosas con morfologías peloidales (parecidas a las encontradas en la zona intermedia de los estromatolitos de Branca Opala), están formadas por cianobacterias tipo Nostoc. De acuerdo con Cangemi et al. (2010), la alternancia de las capas estromatolíticas podría responder a cambios locales

y temporales en las condiciones ambientales. Estas condiciones producirían variaciones en la saturación de sílice del paleolago del tubo lávico de Branca Opala, provocando según los casos, una acumulación más o menos abiótica o biótica y diferentes comunidades microbianas.

La silicificación subacuática fue tan intensa en los estromatolitos opalinos de la cueva de Branca Opala, que borró las microestructuras de las microlaminaciones, sin poderse distinguir muchas de sus características, ni siquiera en las observaciones en MEB. McInnish et al. (2002) sugiere que los estromatolitos con tapetes microbianos con laminaciones lisas están restringidos a ambientes de aguas poco profundas, donde podríamos incluir a aquellos estromatolitos tipo III formados únicamente por las partes microlaminadas.

Los estromatolitos opalinos no presentan superficies erosivas entre las tres zonas principales de crecimiento que los forman, sugiriendo un crecimiento continuo sin exposición subaérea. Estas características apuntan que había un sistema relativamente cerrado dentro de la cueva, manteniendo los estromatolitos sumergidos mientras se formaban (Daza & Bustillo, 2014a). Los cambios dentro de la estructura interna entre las tres zonas, no pueden ser explicados como variaciones de luz, energía del agua o fluctuaciones, como proponen Walter (1977) y Petryshyn & Corsetti (2011), ya que se formaron en un ambiente tranquilo y en completa oscuridad.

Los espeleotemas de sílice de Algar do Carvão están formados por los procesos habituales de formación en condiciones subaéreas, siendo el goteo y la escorrentía de aguas de infiltración los principales factores que los forman (Daza et al. 2014). Los espeleotemas se distribuyen a través de grietas en el techo, donde se concentran goteos más o menos continuos dependiendo de las estaciones secas y húmedas, formándose las correspondientes estalactitas y estalagmitas, y en fisuras en las paredes por donde corren las aguas de infiltración y se forman las coladas y recubrimientos finos (Daza et al. 2014). Estos grandes espeleotemas de sílice, compuestos en su totalidad por una intercalación continua de láminas sub-paralelas blancas y transparentes, están activos, es decir, siguen creciendo en la actualidad debido a que no ha cesado el goteo continuo de aguas meteóricas de infiltración (Daza et al. 2014). En ocasiones, las microlaminaciones se adaptan al relieve de la roca volcánica y presentan ondulaciones. Igual que en la cueva de Branca Opala los espeleotemas de Algar do Carvão no muestran superficies de erosión entre las microlaminaciones que forman los espeleotemas silíceos.

La presencia de estructuras y texturas primarias, y el hecho de que la única fase mineral que forma los espeleotemas de ambas cuevas sea la más amorfa de la sílice (ópalo-A), sugiere que no han sufrido casi procesos diagenéticos por envejecimiento (Lynne et al. 2008).

7.2.3 Dualidad orgánica/inorgánica en las microlaminaciones

Las microlaminaciones observadas en los espeleotemas de sílice pueden ser explicadas por numerosas respuestas biológicas, geoquímicas y físicas. En los estromatolitos opalinos de Branca Opala, las microlaminaciones de la parte superior e inferior muestran abundantes marcas y moldes de bacterias filamentosas, mientras que, en las microlaminaciones que forman los espeleotemas silíceos de Algar do Carvão las marcas microbianas son muy escasas.

Las microlaminaciones que muestran evidencias microbianas, representan una litificación temprana de tapetes microbianos silicificados, favoreciendo la conservación de la microestructura (p.ej. Reid et al. 2000; Berelson et al. 2011). La litificación de los tapetes microbianos es consecuencia de la rápida degradación de las vainas bacterianas y de la descomposición de una matriz amorfa formada por exopolímeros bacterianos (Reid et al. 2000). Según Monty (1976), las microlaminaciones pueden explicarse por la alternancia del crecimiento de los componentes orgánicos, con diferencias periódicas en la mineralización de la bacteria dominante.

Berelson et al. (2011) documentó que los estromatolitos formados en hotsprings mostraban cuerpos sumergidos y microlaminados, formados por una alternancia de láminas oscuras (filamentos mineralizados compactos y orientados en sub-paralelo a la laminación) y láminas claras con mayor porosidad (filamentos mineralizados muy poco empaquetados y orientados en perpendicular a la laminación). En cambio, Mata et al. (2012) interpreta esta laminación como consecuencia de una alternancia de haces de filamentos que atrapan o no burbujas de gas ricas en oxígeno.

Independiente de la influencia de la actividad bacteriana en las microlaminaciones de los estromatolitos estudiados, estos presentan laminaciones con diferente color (blancas o pardas) que pueden ser explicadas por contaminantes terrígenos. Según los datos químicos obtenidos en longitud de onda, se observa que las láminas de color pardo contienen más proporción de aluminio (Si/Al: 77.98 ± 22.48), que las blancas (Si/Al: 100.36 ± 33.12). Este aluminio se atribuye a la pequeña proporción de siliciclásticos finos que contaminan los estromatolitos.

Las microlaminaciones de los espeleotemas de sílice de la sima Algar do Carvão al estar formadas por microesferas de ópalo-A ($0.03\text{-}0.05\ \mu\text{m}$), sin casi restos atribuibles a bacterias, se atribuyen en gran medida a precipitación abiogénica (Daza & Bustillo, 2014c). La precipitación inorgánica es tan intensa que diluye la actividad bacteriana. Es difícil establecer en MEB las diferencias entre las microlaminaciones, únicamente en algunos casos se ha podido observar que las microesferas están completamente soldadas entre sí, dando laminaciones lisas y compactas, y en otros casos presentan microporosidad entre ellas, dando lugar a laminaciones más grumosas.

7.2.4 Las bacterias y la biomineralización

La biomineralización está presente en todas las partes que forman los estromatolitos opalinos de Branca Opala, siendo menos evidente en los grandes espeleotemas de la sima de Algar do Carvão. La forma y el tamaño de las estructuras filamentosas observadas en ambas cuevas son consistentes con un origen bacteriano (Jones et al. 2005), aunque las bacterias no pudieron ser identificadas a partir de sus marcas y sus moldes. Las formas filamentosas también se encuentran colonizando las porosidades del basalto (roca encajante), indicando una colonización microbiana abundante en ambas cuevas volcánicas.

Las bacterias proporcionan ligandos superficiales reactivos que absorben la sílice a partir de la solución y, como consecuencia, reducen la energía de activación asociada a la nucleación del ópalo (Konhauser 2007). Durante la silicificación experimental de la bacteria *Calothrix*, Benning et al. (2004) confirman que el proceso se rige inicialmente por un engrosamiento de la vaina polisacárida exopolimérica. Las microesferas de ópalo precipitadas encima de los filamentos reproducen la morfología de estos, aumentando su diámetro. Las microesferas opalinas precipitadas en los espacios porosos entre los filamentos tienen la misma morfología básica que las precipitadas encima de los filamentos originales, aunque su superficie es más lisa. Konhauser (2007) indica que la precipitación de sílice continua auto-catalíticamente y abiogénicamente durante un tiempo después de la muerte bacteriana.

7.3 ESPELEOTEMAS DE ALOFANA Y MINERALES DE ÓXI/HIDRÓXIDOS DE Fe Y Mn

En la cueva de Galeria da Queimada, los espeleotemas estudiados, y entre ellos los definidos como rootsicles (estalactitas a partir de raíces), presentan colores (blancos, rojos, negros, etc.) y consistencias muy variables (blandas, duras y esponjosas) que son consecuencia de su composición mineralógica y proporción de agua. Los espeleotemas están formados principalmente por alofana y minerales de óxi/hidróxidos de Fe y Mn, detectándose puntualmente haloisita, hausmanita y hisingerita (Daza & Bustillo, 2014b). De todos ellos, los óxi/hidróxidos de hierro son los constituyentes mayoritarios.

Los espeleotemas de Galeria da Queimada se forman a partir de agua meteórica de infiltración que pasa a través del suelo que cubre la gruta, y entra en ella a través de fracturas y raíces que penetran en el techo y las paredes, donde se concentran los puntos de goteo y escorrentía.

Las rootsicles presentan una estructura anillada formada por la alternancia de anillos compactos mineralizados (precipitación inorgánica) y anillos más porosos formados por estructuras filamentosas (precipitación orgánica); (Daza & Bustillo, 2014b). La alofana y los óxi/hidróxidos de Fe que forman las rootsicles, son minerales típicos de los andisoles. Ambas son fases minerales amorfas y su morfología en MEB es similar, estando compuestas por microesferas que coalescen y forman agregados botroidales. Las microesferas, probablemente se formaron después de una contracción y organización parcial de un gel que condujo a la expansión de vacíos (burbujas) y a la ordenación de la red de oxígeno con los elementos de Fe, Si y Al (Eggleton, 1987).

Dahlgren et al. (2004) indican que en los suelos volcánicos a pH 5–7 se promueve la formación de polímeros de Al, en vez de los complejos de humus+Al, que reaccionan con la sílice formando alofana. El pH del goteo asociado a las rootsicles alofánicas blancas y negras (6.57 y 5.76, respectivamente) entra dentro del intervalo citado anteriormente. Wells et al. (1977) describió la precipitación de alofana inorgánica en manantiales causada por un aumento del pH debido a una pérdida de CO₂. Por lo tanto, pH apropiados y la pérdida de CO₂ en la salida del agua de infiltración en la cueva, serían los causantes de la precipitación de alofana. Otro mineral silicatado con Al encontrado minoritariamente en las rootsicles es la haloisita, que podría explicarse también por mecanismos inorgánicos, tales como, la maduración de alofana (Bosák et al. 2002), o la precipitación directa preferencial cuando la sílice supera los 10mgL⁻¹ en las disoluciones o cuando la precipitación anual es <1.600 mm (Parfitt, 2009).

La ferrihidrita es a menudo un óxi/hidróxido predominante en los suelos durante la alteración temprana de los suelos volcánicos (Childs et al. 1990) y su presencia en los suelos de la Isla Terceira es muy significativa (Gérard et al. 2007). Es, por lo tanto, fácil explicar su existencia

en los espeleotemas de la cueva Galeria da Queimada. En el laboratorio la ferrihidrita de dos picos se produce por la rápida oxidación de soluciones de Fe (II) o por la rápida neutralización de soluciones de Fe (III). Esto ocurre a temperatura ambiente y a un pH aproximadamente de 7 (Jambor & Dutrizac, 1998). Valores parecidos de pH (6.65 a 7.56) se han encontrado en que los goteos asociados a rootsicles formadas por minerales de óxi/hidróxidos de hierro en el tubo volcánico de Galeria da Queimada.

7.3.1 Biomineralización: alofana y haloisita

Los procesos de biomineralización en sílice han sido ampliamente estudiados en la literatura, en cambio, el rol de la bacteria en la formación de la alofana ha sido poco tratado hasta el momento. En MEB, las rootsicles duras y blancas muestran estructuras filamentosas reemplazadas y recrecidas por alofana en los anillos más porosos, lo cual indica una relación directa entre las bacterias filamentosas y la precipitación mineral.

Según Urrutia & Beveridge (1995) y Kawano & Tomita (2002) los minerales de Al-Si o Al-Si-Fe pobremente ordenados son producidos en superficies bacterianas como consecuencia de la interacción de ellas con cationes disueltos, tales como Al, Si y Fe. Los polímeros orgánicos de las células bacterianas actúan como una plantilla para la precipitación y el crecimiento de minerales silicatados. En condiciones neutras los minerales silicatados desarrollados sobre las superficies bacterianas fueron probablemente formados por la unión de aniones de Si con los iones metálicos que estaban adheridos a la superficie celular.

En los análisis de DRX se encontró puntualmente haloisita, aunque no pudo distinguirse en MEB su relación con filamentos, debido a que su morfología en tubos es muy parecida a la de los filamentos bacterianos. La formación de haloisita a través de la mediación bacteriana ha sido poco estudiada, pero se sugiere que el mecanismo puede ser similar al de la formación de alofana. El término biohaloisita fue acuñado por Tazaki (2005) en los estudios de laboratorio, sobre precipitación de minerales y microorganismos residentes. Este autor detectó haloisita en las paredes celulares de bacterias reductoras de sulfato. Minyard et al. (2011) observaron la presencia de nanotubos cortos en superficies celulares, y sugieren que estas superficies pueden ser los sitios preferidos para la nucleación de haloisita.

7.3.2 Biomineralización: minerales de óxi/hidróxidos de Fe y hi-singerita

En MEB se observa que los anillos porosos de las rootsicles duras y rojas presentan reemplazamiento y engrosamiento de estructuras filamentosas por óxi/hidróxidos de Fe. Según Phoenix et al. (2003) las células bacterianas inmovilizan más Fe que los sistemas libres de

bacterias, cuando las soluciones presentan concentraciones de hierro ≤ 50 ppm. Sin embargo, al aumentar la concentración, la precipitación no mediada por bacterias (precipitación inorgánica) domina. James & Ferris (2004) observaron en el laboratorio que el precipitado de óxido de hierro bacteriogénico se comporta como un sustrato que favorece la precipitación de hierro férrico inorgánico, aunque sólo el 30% de hierro total precipitado se forma bajo control puramente químico. Estos autores sugieren, que la composición macromolecular de las superficies bacterianas evolucionaron como una estrategia ecofisiológica para obtener el máximo de energía en la oxidación de Fe^{+2} a través de una precipitación mayor de Fe^{+3} .

La hisingerita, también encontrada puntualmente en puntos negros de las rootsicles incipientes, es un silicato de hierro hidratado pobremente cristalino. Aunque en MEB no se ha observado relación de la hisingerita con estructuras filamentosas, de acuerdo con Fortin et al. (1998), los silicatos de hierro en combinación con óxidos de hierro se han encontrado en superficies bacterianas, lo que hace pensar que probablemente la hisingerita detectada en Galeria da Queimada se formó también por la actividad microbiana. Estos últimos autores indican que la formación de este silicato de hierro implica un mecanismo complejo de unión, en el que el Fe forma puentes con las partes reactivas de las paredes celulares.

7.3.3 Biomineralización: óxidos de Mn

En las rootsicles negras y esponjosas formadas por óxidos de Mn, y específicamente en algunos puntos hausmanita, no existe una relación directa de los óxidos de Mn con estructuras filamentosas, pero sí con formas esferoidales de posible origen microbiano (Daza & Bustillo, 2014b). Las bacterias y hongos se conocen cómo catalizadores de la oxidación del Mn (II) a Mn (III, IV) (Tebo et al. 2004; Rossi et al. 2010). Muchas investigaciones han sido dirigidas al estudio de los mecanismos biológicos de oxidación y biomineralización del Mn (II), con un interés especial centrado en la posible existencia de un Mn (III) intermedio (hausmanita) (Tebo et al. 2004). De acuerdo con estos últimos autores, es razonable pensar que las bacterias primero oxidan el Mn (II) a Mn (III), y posteriormente el Mn (III) es oxidado a Mn (IV). La hausmanita (Mn_3O_4) puede ser el primer producto de la reacción de oxidación catalizada por enzimas, que posteriormente se transforma abióticamente en óxidos de Mn (IV).

Los procesos de biomineralización de óxi/hidróxidos de Fe influyen en mayor grado en la formación de espeleotemas que los procesos de biomineralización de alofana y óxidos de Mn que suceden en lugares más concretos y bajo condiciones más específicas.

7.4 COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DE LOS ESPELEOTEMAS SILÍCEOS DE BRANCA OPALA Y ALGAR DO CARVÃO

Si se observa la similitud entre los datos de δD_{SMOW} de los espeleotemas de ambas cuevas ($-102,0 \pm 10,5\text{‰}$, y $-103,7 \pm 11,1\text{‰}$) se puede asumir que el fluido involucrado en su formación es parecido.

Si se aplican las ecuaciones de Clayton et al. (1972) y Knauth & Epstein (1976), para la obtención de las temperaturas a partir de los valores de $\delta^{18}O_{SMOW}$, se deduce que las temperaturas medias de los fluidos a partir de los cuales se formaron los espeleotemas de Branca Opala son $10,7\text{ °C}$ mayores que las de Algar do Carvão. Como consecuencia, se puede deducir que la formación de los estromatolitos de Branca Opala ocurrió en aguas más calientes que las de las estalactitas de Algar do Carvão, que se están generando actualmente a temperaturas ambientales.

Otra interpretación posible para la diferencia entre $\delta^{18}O_{SMOW}$ de los espeleotemas de ambas cuevas, es su diferente génesis, los estromatolitos de Branca Opala son subacuáticos, mientras que, las estalactitas y recubrimientos estudiados en Algar do Carvão se forman en condiciones subaéreas, influyendo la evaporación. La evaporación del agua, durante el goteo que da lugar a la formación de la estalactita, puede provocar un aumento de $\delta^{18}O_{SMOW}$.

Esta hipótesis estaría apoyada por el hecho de que los valores de $\delta^{18}O_{SMOW}$, de las estalactitas de Algar do Carvão, son mayores que los de los recubrimientos formados bajo el agua de escorrentía.

7.5 ORIGEN Y COMPOSICIÓN DE LAS AGUAS QUE GENERAN LOS ESPELEOTEMAS DE LAS CUEVAS VOLCÁNICAS ESTUDIADAS

La fuente de la sílice de las disoluciones que forman los espeleotemas del tubo de lava de Branca Opala, y de la sima de Algar do Carvão no es evidente.

En el caso de los grandes espeleotemas de sílice formados en la sima de Algar do Carvão, se propone que debido a una elevada acidificación del vapor producido en los procesos de ebullición, que suceden en la parte superior de los sistemas geotérmicos (en el caso de Algar sería probablemente el sistema geotérmico del volcán de Pico alto), este vapor acidificado, puede alcanzar la superficie en forma de fumarolas, o también puede condensarse en las aguas subterráneas aumentando su acidez. Las aguas subterráneas ácidas disolverían los minerales de las rocas y suelos adyacentes a su paso, enriqueciéndose altamente en sílice. Estas mismas aguas saldrían a la cueva formando espeleotemas de sílice.

Si aceptamos esta hipótesis en el caso de la sima de Algar do Carvão el flujo de agua, cargada en sílice, pasaría a través de las fracturas que hay en la roca de la cueva. Al salir en la cavidad, sufriría un cambio en las condiciones red-ox, y en el pH, que daría lugar a la precipitación general de la sílice. Puntualmente las bacterias existentes en el medio serían englobadas en las fases opalinas precipitadas (Daza et al. 2014; Daza & Bustillo, 2014c).

Los estromatolitos opalinos de Branca Opala presentan aspectos morfológicos parecidos a los estudiados por Aubrecht et al. (2008 y 2012). Según estos autores, la fuente de la sílice que formó los bioespeleotemas opalinos subaéreos de la cueva de Charles Brewer, es la disolución del cuarzo de las areniscas que constituyen la cueva y que generó aguas con concentraciones de 16 ppm en sílice. Estos autores establecen una correlación positiva entre el gran tamaño de la cueva y el de los espeleotemas, existiendo relación entre el volumen total de SiO_2 disuelto y reprecipitado (Aubrecht et al. 2008). En el caso de la cueva de Branca Opala, esta correlación no es posible ya que los estromatolitos opalinos son subacuáticos y su distribución es homogénea a través de toda la cueva. Por otro lado, los minerales del basalto en las paredes y el techo de la cueva no muestran signos de alteración (Bustillo et al. 2010) y tampoco existen minerales de la arcilla que hablen de una alteración química (Daza & Bustillo, 2014a). La gran cantidad de sílice necesaria para formar los estromatolitos opalinos del tubo volcánico de Branca Opala, junto con las intensas silicificaciones de los restos vegetales de dentro de la cueva de Branca Opala, así como la existencia de tobas síliceas exteriores, indican soluciones muy ricas en sílice. Chen et al. (2009), consideran que es necesaria una rápida precipitación de sílice en condiciones altamente saturadas, son las mejores para la conservación de estructuras biológicas, que por otra parte son muy frecuentes en los restos vegetales silicificados dentro del tubo de lava y en las tobas. La gran riqueza en sílice no puede explicarse por una simple lixiviación del agua meteórica a través de las rocas y sedimentos volcánicos adyacentes, sugiriendo así una fuente de sílice con influencia hidrotermal, al igual

que en la sima de Algar do Carvão (Daza & Bustillo, 2014a; Daza et al. 2014).

La cueva de Branca Opala, a pesar de ser un tubo volcánico relativamente superficial no presenta espeleotemas de composición distinta a la sílice, como sucede en el tubo volcánico de Galeria da Queimada, que son de ferrihidrita y alofana. Esto podría confirmar la ausencia de aguas procedentes de la meteorización de rocas volcánicas o sedimentos, y puede indicar indirectamente una fuente local de agua caliente, aunque, actualmente no es reconocible en el tubo lávico de Branca Opala.

Los estromatolitos presentan texturas y estructuras parecidas a los depósitos silíceos estudiados por Lynne (2012). Estromatolitos silíceos, microbios y restos vegetales silicificados son comunes en presencia de aguas hidrotermales, en geiseres o en lagos de aguas calientes. Tales soluciones son altamente supersaturadas con respecto a la sílice amorfa; como ejemplos se incluyen los hotsprings de Islandia (Konhauser et al., 2001, 2003) y los del Parque Nacional de Yellowstone (Walter et al. 1972; Berelson et al. 2011; Pepe-Rannek et al. 2012), Nueva Zelanda (Jones 2001; Jones et al. 2001, 2005; Handley et al. 2005, 2008; Schinteie et al. 2007) e Italia (Cangemi et al. 2010) entre otros.

Lynne (2012), encontró macrotexturas bióticas de sílice diferentes, que relacionas con gradientes de temperatura altos, medios y bajos, identificando paleo-aguas termales. Su información es especialmente útil en las primeras fases de exploración geotérmica, ya que sirve para identificar sistemas geotérmicos ocultos (como podría ser en el caso del tubo de lava de Branca Opala), estableciendo la ubicación de las zonas de flujo ascendente de aguas calientes y las diferentes facies de enfriamiento. Según, esta autora, las macrotexturas bióticas formadas a baja temperatura (<35 °C) dan lugar a estromatolitos, material vegetal y filamentos bacterianos silicificados similares a los observados en los espeleotemas y tobos de sílice estudiados en Branca Opala.

En Galeria da Queimada no existen espeleotemas de sílice, como sucede en Branca Opala y Algar do Carvão indicando características diferentes (composición química, pH, temperatura, etc.) de las aguas de infiltración que forman los espeleotemas de esta cueva. Se trataría de aguas meteóricas normales. El techo de Galeria da Queimada se encuentra muy cerca de la superficie y cubierto por suelos volcánicos del tipo andisol (Daza & Bustillo, 2014b). Estos suelos se desarrollan a partir de materiales volcánicos jóvenes en condiciones húmedas y templadas (Pinheiro et al. 2004). Presentan una fracción coloidal dominada por minerales formados durante una alteración temprana, siendo los minerales muy poco ordenados y amorfos, incluyendo alofana, imogolita, ferrihidrita y complejos de humus+Al/Fe (Dahlgren et al. 2004). Muchos de estos minerales curiosamente constituyen los espeleotemas encontrados en Galeria da Queimada.

CONCLUSIONES

8

8.1 CONCLUSIONES FINALES

1- La presente Tesis Doctoral se ha centrado en el estudio de la distribución, composición y génesis de los espeleotemas de tres cuevas volcánicas en la Isla Terceira (Azores): Branca Opala, Galeria da Queimada (ambas tubos volcánicos), y Algar do Carvão (sima volcánica). Las cuevas estudiadas se localizan en la misma unidad geológica, denominada Zona Basáltica Fisural, aunque en diferentes puntos de la misma. Se diferencian por su génesis (tubos volcánicos o simas), características morfológicas (desde pocos metros de longitud a varios centenares), profundidad de enterramiento, (los tubos volcánicos están a escasos metros de la superficie (0.5-2m) y la sima supera los 100m de profundidad), y edad de formación (Branca Opala 6.600 años, Algar do Carvão 1.700-3.200 años y Galeria da Queimada 4.500 años).

2- La variedad de factores determinantes de la formación de las cuevas, provoca que las aguas de alimentación, los procesos y los ambientes de formación sean diferentes en cada una de ellas. Como consecuencia de esto, se ha generado, una gran diversidad y riqueza en tipos de espeleotemas, encontrándose espeleotemas tanto subacuáticos (estromatolitos en Branca Opala) como subaéreos (estalactitas asociadas o no a raíces, estalagmitas, coladas, microgours, recubrimientos, etc. en Algar do Carvão y Galeria da Queimada). En el tubo de lava de Branca Opala, no existen puntos de goteo ni escorrentía a través de fracturas, y no existen espeleotemas activos actualmente. Sin embargo, en la sima de Algar do Carvão y Galeria da Queimada sus espeleotemas se siguen formando actualmente en condiciones subaéreas, por un goteo casi continuo de aguas de infiltración que pasan a través de las fracturas de las rocas adyacentes. En Galeria da Queimada, debido a su cercanía a la superficie, las raíces son también caminos para canalizar el goteo formándose las denominadas rootsicles.

3- Los espeleotemas de las cuevas estudiadas se caracterizan por presentar mineralogías poco comunes, teniendo en cuenta que están compuestos únicamente por minerales no cristalinos, tales como: ópalo-A, óxi/hidróxidos de Fe, alófana y óxidos de Mn. Los espeleotemas

de ópalo-A de Branca Opala y Algar do Carvão no coexisten con espeleotemas formados por otros minerales, indicando que su formación tuvo lugar en condiciones especiales, lo que lleva a plantear la hipótesis de una influencia hidrotermal. Por otro lado, los espeleotemas de la cueva de Galeria da Queimada reúnen todos los minerales (alofana y óxi/hidróxidos de Fe y Mn) que aparecen en la mayoría de los andisoles que cubren las rocas volcánicas que forman la cueva. Estos espeleotemas son consecuencia directa de la composición de las aguas meteóricas que se infiltran a través de los suelos existentes sobre el tubo volcánico, y que se forman, como consecuencia del clima cálido y húmedo de la Isla Terceira.

4- Como consecuencia de las condiciones superficiales y el posicionamiento de las cuevas se pueden atribuir diferentes factores externos que influyen en la formación de los espeleotemas. En el caso de la cueva de Galeria da Queimada, la cual se sitúa muy cerca de la superficie y por debajo de campos de pasto y sus correspondientes límites formados por abundante vegetación (arbustiva o arbórea), se observa una distribución preferencial de sus espeleotemas, según su mineralogía y color, a lo largo de la cueva. Los espeleotemas formados bajo vegetación arbustiva o arbórea son alofánicos y se concentran principalmente en la galería izquierda de la cueva, aunque pueden observarse puntualmente en la galería de la derecha. En cambio, los espeleotemas formados bajo campos de pasto son rojos y negros solo se encuentran en la galería de la derecha. Por el contrario, los espeleotemas de la cueva de Branca Opala y Algar do Carvão, no muestran ningún cambio asociado a las condiciones superficiales, lo cual es compatible con una fuente de sílice especial con influencia hidrotermal.

5- Todos los espeleotemas estudiados contienen, en mayor o menor medida, evidencias de origen biogénico, tales como: marcas y moldes de bacterias filamentosas, biofilms, exopolisacáridos (EPS) y otros microorganismos no identificados. Sin embargo son muy diferentes entre sí. Por otra parte, también existen evidencias bacterianas en los depósitos formados por restos vegetales silicificados mezclados con sedimentos volcanoclásticos y en las tobas silíceas encontradas en las proximidades de la cueva.

6- En el tubo lávico de Branca Opala los espeleotemas se interpretan como estromatolitos opalinos bacterianos debido a su estructura interna de microlaminaciones compactas y porosas, y a las formas filamentosas identificadas en MEB. Los estromatolitos se han dividido en tres tipos (I, II y III) según su distribución en la cueva. Cada tipo contiene como mínimo una de las tres zonas internas descritas (zona microlaminada inferior, zona intermedia y /o zona microlaminada superior). Todos han sido interpretados como estromatolitos formados en ambiente subacuático, que se contaminan periódicamente por los detríticos siliciclásticos finos del ambiente de la cueva dando láminas más pardas, más ricas en Al.

En la sima de Algar do Carvão, los espeleotemas opalinos principalmente son inorgánicos porque las evidencias de origen biogénico son escasas. La contaminación por terrígenos siliciclásticos es insignificante y las microlaminaciones reflejan ópalos con diferentes proporciones de agua.

En el tubo de lava de Galeria da Queimada, las rootsicles están formadas por la alternancia de envueltas de precipitación inorgánica (anillos compactos) y envueltas de precipitación orgánica (anillos porosos). La gran cantidad de bacterias filamentosas más o menos mineralizadas localizadas en los anillos porosos y en el centro de las rootsicles (donde se mezclan con los productos de putrefacción de la raíz, parcial o totalmente mineralizada), indica un rol bacteriano importante en la formación de este tipo de espeleotemas.

7- Considerando el conjunto de los datos, la influencia bacteriana en la construcción de los espeleotemas es diferente según los ambientes de formación. Fue muy destacada en los estromatolitos subacuáticos del tubo de lava de Branca Opala, moderada en la construcción de las estalactitas asociadas a raíces de Galeria da Queimada, y muy pequeña en la sima de Algar do Carvão, donde la precipitación inorgánica predomina. Se interpreta que cuando las aguas son muy ricas en elementos (Si, Al o Fe), predomina la precipitación inorgánica, y solo cuando la concentración en elementos disminuye, la biomineralización predomina sobre la precipitación inorgánica. Aunque es difícil asignar estas morfologías a tipos de bacterias, tentativamente se ha considerado que los filamentos de morfologías rectas, encontrados en las rootsicles alofánicas, podrían atribuirse a *Leptothrix* sp, mientras que las morfologías helicoidales, encontrados en las rootsicles férricas, pueden ser indicativas de *Gallionella* sp. Los minerales de óxido de manganeso que coexisten con los otros minerales, probablemente se formaron también a través de la actividad microbiana, aunque no a bacterias filamentosas.

8- En las cuevas de Branca Opala y Algar da Carvão, el origen de la sílice capaz de generar espeleotemas opalinos es diferente. Los depósitos vegetales intensamente silicificados, los estromatolitos de la cueva de Branca Opala y las tobas síliceas cercanas a ella, sugieren una fuente hidrotermal local de sílice que provocó la formación de muchos y diferentes depósitos síliceos observados tanto dentro como fuera de la cueva. Estas rocas síliceas, que entre otras características, manifiestan filamentos bacterianos silicificados, son semejantes a los depósitos síliceos de aguas termales alejados de las zonas de emisión de aguas calientes, y descritos por otros autores. Sin embargo, no se han encontrado señales geoquímicas que puedan corroborar este origen hidrotermal. El estudio geoquímico de los elementos mayores, menores y tierras raras, no ha servido para validar esta hipótesis, porque estos están presentes en muy pequeñas cantidades dentro de los terrígenos volcánicos.

9- En la sima de Algar do Carvão se propone que la fuente de la sílice, es consecuencia de los procesos de ebullición que suceden en la parte superior de los sistemas geotérmicos. En estas zonas existe una transferencia de gases ácidos (CO_2 y H_2S) al vapor resultante. Este vapor acidificado, puede penetrar en la superficie como actividad fumarólica, o bien, condensarse en las aguas subterráneas poco profundas, acidificándolas. Estas aguas superficiales ácidas, disolverían los minerales de los suelos y/o rocas volcánicas, provocando un fuerte enriquecimiento en sílice en ellas y al salir a la cueva los cambios de CO_2 y pH contribuyen a la precipitación de sílice dentro de la cueva en forma de espeleotemas.

10- Por último, y como conclusión final cabe destacar la importancia del estudio completo de las cuevas volcánicas y sus espeleotemas para definir el rol bacteriano y la precipitación inorgánica en la formación de espeleotemas junto con su mineralogía. Este estudio permite determinar la biomineralización como mecanismo de génesis de minerales no cristalinos en diferentes condiciones de formación.

En definitiva, el trabajo realizado ha permitido:

- a) Caracterizar la mineralógica, petrológica y geoquímica de los espeleotemas de las tres cuevas volcánicas.
- b) Establecer las características de la precipitación de fases de la sílice o mixtas (Si-O- Al, Fe) y de minerales de óxi/hidróxidos de Fe y Mn. A parte de conocer el rol de las bacterias en su formación.
- c) Diferenciar la composición isotópica de las aguas de las cuevas de Branca Opala y Algar do Carvão, determinando las condiciones de formación de los espeleotemas silíceos de diferentes génesis en diferentes tipos de cueva.
- d) Caracterizar espeleotemas muy raros y poco conocidos formados a partir de raíces, llamados "rootsicles".
- e) Contribución al conocimiento de los procesos de formación y diagénesis de fases minerales amorfas que pueden ser consideradas precursoras de diferentes minerales cristalinos.

8.2 IMPORTANCIA DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Las conclusiones finales de esta Tesis Doctoral acentúan la importancia del estudio mineralógico, geoquímico y genético de espeleotemas en el mundo subterráneo, y más concretamente en las cuevas volcánicas, las cuales han sido menos estudiadas que las cársticas.

Este trabajo ha sido un gran avance en:

- 1) Ampliación del conocimiento de la mineralogía y los tipos de espeleotemas que pueden encontrarse en cuevas volcánicas, junto con los procesos de formación de espeleotemas compuestos por minerales no cristalinos.
- 2) En el conocimiento de la importancia de la actividad bacteriana en la formación de espeleotemas formados por minerales no cristalinos en cuevas volcánicas.
- 3) El conocimiento de las características físico-químicas de protominerales, que pueden indicar las etapas previas de formación de ciertos minerales de la arcilla (aluminosilicatos) y de fases de la sílice más cristalinas.

8.3 FUTUROS ESTUDIOS

Esta Tesis Doctoral abre un gran abanico de interesantes estudios futuros en el estudio de espeleotemas formados por minerales no cristalinos en cuevas volcánicas de todo el mundo.

Concretamente, las conclusiones obtenidas en las cuevas estudiadas, se plantean varios trabajos y líneas de investigación a seguir. Actualmente están en elaboración dos artículos para revistas de gran difusión científica (SCI- Sitation Index) que tratarían de:

- Espeleotemas opalinos de la sima turística de Algar do Carvão. Se está completando el estudio (con un gran número de muestras) de la composición isotópica de los espeleotemas silíceos de las cuevas de Branca Opala y Algar do Carvão, para determinar la influencia ambiental e hidrotermal en su formación (en colaboración con Clemente Recio responsable del laboratorio de Isótopos estables de la Universidad de Salamanca).
- Geomicrobiología en la cueva de Galería da Queimada. Definir el grado de interacción microbiológica y las especies bacterianas involucradas en la construcción de los espeleotemas férricos y alofánicos en el tubo lávico de Galería da Queimada (en colaboración con las microbiólogas Lurdes Daktevicus y Cristina Riquelme del departamento de la Universidade dos Açores).

BIBLIOGRAFÍA



- Aubrecht, R., Barrio-Amoros, C.L., Breure, A.S.H., Brewer-Carías, C., Derka, T., O.A. F.-R., Gregor, M., Kodada, J., Kováčik, L., Lánczos, T., Lee, N.M., Liščák, P., Schlögl, J., Šmída, B. and Vlček, L. (2012) Venezuelan tepuis: their caves and biota. *Acta Geologica Slovaca*, Bratislava, 168 pp.
- Aubrecht, R., Brewer-Carías, C., Šmída, B., Audy, M. and Kováčik, L. (2008) Anatomy of biologically mediated opal speleothems in the World's largest sandstone cave: Cueva Charles Brewer, Chimantá Plateau, Venezuela. *Sedimentary geology*, 203, 181-195.
- Bailey, S. (1990) Halloysite-a critical assessment. *Sciences Geologiques-Memoires*, 86, 89-98.
- Baker, B.J. and Banfield, J.F. (2003) Microbial communities in acid mine drainage. *FEMS Microbiology Ecology*, 44, 139-152.
- Bargar, J.R., Tebo, B.M. and Villinski, J.E. (2000) In situ characterization of Mn(II) oxidation by spores of the marine *Bacillus* sp. strain SG-1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 2775-2778.
- Barton, H.A. and Northup, D.E. (2007) Geomicrobiology in cave environments: past, current and future perspectives. *Journal of cave and Karst Studies*, 69, 163-178.
- Baskar, S., Baskar, R., Lee, N. and Theophilus, P. (2009) Speleothems from Mawsmat and Krem Phyllut caves, Meghalaya, India: some evidences on biogenic activities. *Environmental geology*, 57, 1169-1186.
- Baxter, P.J., Baubron, J.-C. and Coutinho, R. (1999) Health hazards and disaster potential of ground gas emissions at Furnas volcano, São Miguel, Azores. *Journal of volcanology and geothermal research*, 92, 95-106.
- Benning, L.G., Phoenix, V.R., Yee, N. and Konhauser, K.O. (2004) The dynamics of cyanobacterial silicification: an infrared micro-spectroscopic investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 743-757.
- Berelson, W.M., Corsetti, F.A., Pepe-Ranney, C., Hammond, D.E., Beaumont, W. and Spear, J.R. (2011) Hot spring siliceous stromatolites from Yellowstone National Park: assessing growth rate and laminae formation. *Geobiology*, 9, 411-424.
- Beyssac, O., Goffé, B., Petitet, J.-P., Froigneux, E., Moreau, M. and Rouzaud, J.-N. (2003) On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59, 2267-2276.
- Blöthe, M. and Roden, E.E. (2009) Microbial Iron Redox Cycling in a Circumneutral-pH Groundwater

- Seep. *Applied and Environmental Microbiology*, 75, 468-473.
- Borges, P., Silva, A. and Pereira, F. (1992a) Caves and pits from the Azores with some comments on their geological origin, distribution and fauna. In: *Proceedings 6th International Symposium on Vulcanospeleology*, Hilo, Hawaii. National Speleological Society, pp. 121-151.
- Borges, P.A., Bried, J., Costa, A.C., Cunha, R.T.d., Gabriel, R., Gonçalves, V., Martins, A.M., Melo, I., Parente, M.I. and Raposeiro, P.M. (2010) Description of the terrestrial and marine biodiversity of the Azores, pp. 9-33.
- Borges, P.A.V. (1993) First records for the mesocavernous shallow stratum (MSS) from the Azores. *Mémoires de Bioespéologie*, 20.
- Borges, P.A.V., Pereira, F. and Silber, A. (1992b) Grutas e algares dos Açores. I. Seis novas topografias de tubos de lava fa ilha Terceira. In: *3º Congresso Nacional de Espeleologia e do 1º encontro Internacional de Vulcano-espeleologia das Ilhas Atlanticas* (Ed. O.M.S.d.E. Espeleológica), pp. 2-26, Lisboa-Portugal.
- Bosák, P., Bella, P., Cilek, V., Ford, D.C., Hercman, H., Kadlec, J., Osborne, A. and Pruner, P. (2002) O htiná Aragonite Cave (Slovakia): morphology, mineralogy and genesis. *Geologica Carpathica*, 53, 399-410.
- Boston, P.J., Spilde, M.N., Northup, D.E., Melim, L.A., Soroka, D.S., Kleina, L.G., Lavoie, K.H., Hose, L.D., Mallory, L.M., Dahm, C.N., Crossey, L.J. and Schelble, R.T. (2001) Cave Biosignature Suites: Microbes, Minerals, and Mars. *Astrobiology*, 1, 25-55.
- Bruun, A.-M., Finster, K., Gunnlaugsson, H.P., Nørnberg, P. and Friedrich, M.W. (2010) A Comprehensive Investigation on Iron Cycling in a Freshwater Seep Including Microscopy, Cultivation and Molecular Community Analysis. *Geomicrobiology Journal*, 27, 15-34.
- Bustillo, M., Aparicio, A. and Carvalho, M. (2010) Estromatolitos silíceos en Espeleotemas de la Cueva de Branca Opala (Isla Terceira, Azores). *Macla* 13, 51-52.
- Buurman, P., Peterse, F. and Almendros Martin, G. (2007) Soil organic matter chemistry in allophanic soils: a pyrolysis-GC/MS study of a Costa Rican Andosol catena. *European Journal of Soil Science*, 58, 1330-1347.
- Calas, G., Agrinier, P., Allard, T. and Ildefonse, P. (2008) Alteration geochemistry of the Nopal I uranium deposit (Sierra Peña Blanca, Mexico), a natural analogue for a radioactive waste repository in volcanic tuffs. *Terra Nova*, 20, 206-212.
- Calvert, A.T., Moore, R.B., McGeehin, J.P. and Rodrigues da Silva, A.M. (2006) Volcanic history and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and ^{14}C geochronology of Terceira Island, Azores, Portugal. *Journal of volcanology and geothermal research*, 156, 103-115.
- Cangemi, M., A., B., Borin, S., Hopkinson, L., Mapelli, F. and Neri, R. (2010) The genesis of actively growing siliceous stromatolites: Evidence from Lake Specchio di Venere, Pantelleria Island, Italy. *Chemical geology*, 276, 318.
- Carvalho, J.M., Coelho, L., Nunes, J.C. and Carvalho, M.R. (2013) Geothermal Energy Use, Country Update for Portugal. In: *European Geothermal Congress Abstract Book*, pp. 11, Pisa, Italy.
- Carvalho, M.R., Nunes, J.C. and França, Z. (2004) Controlo hidrogeológico das estalactites siliciosas do Algar do Carvão (Ilha Terceira, Açores). In: *III Pico Island International Volcanological Meeting, Abstract Book*, pp. 21-23, Ilha do Pico, Açores.
- Castaño, R., Redondo Vega, J. and Fernández Martínez, E. (2010) La cueva de Valdelajo (Sahelices de Sabero, León): una pequeña joya geológica en una comarca minera. In: *Una visión multidisciplinar del patrimonio geológico y minero. Cuadernos del Museo Geominero* (Ed. P.F.e.I. Rábano), 12. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.
- Catalão, J., Miranda, J.M. and Lourenço, N. (2006) Deformation associated with the Faial (Capelinhos) 1957–1958 eruption: Inferences from 1937–1997 geodetic measurements. *Journal of*

- volcanology and geothermal research, 155, 151-163.
- Censi, P., Cangemi, M., Madonia, P., Saiano, F., Brusca, L. and Zuddas, P. (2013) Discrimination between effects induced by microbial activity and water-rock interactions under hydrothermal conditions according to REE behaviour. *WRI* 14.
- Cioccale, M.A., Pasquini, A.I. and Depetris, P.J. (2008a) Hallazgo de espeleotemas silíceos en rocas graníticas del batolito de Achala, Sierras Pampeanas de Córdoba, 63, pp. 417-420. *scieloar*.
- Cioccale, M.A., Pasquini, A.I. and Depetris, P.J. (2008b) Hallazgo de espeleotemas silíceos en rocas graníticas del batolito de Achala, Sierras Pampeanas de Córdoba. *Asociación Geológica Argentina*, 63, 417-420.
- Clayton, R.N., O'Neil, J.R. and Mayeda, T.K. (1972) Oxygen isotope exchange between quartz and water. *Journal of Geophysical Research*, 77, 3057-3067.
- Conrad, C.F., Icopini, G.A., Yasuhara, H., Bandstra, J.Z., Brantley, S.L. and Heaney, P.J. (2007) Modeling the kinetics of silica nanocolloid formation and precipitation in geologically relevant aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 531-542.
- Cruz, J.V. and França, Z. (2006) Hydrogeochemistry of thermal and mineral water springs of the Azores archipelago (Portugal). *Journal of volcanology and geothermal research*, 151, 382-398.
- Cruz, J.V.L., Coutinho, R.M., Carvalho, M.R., Oskarsson, N. and Gislason, S.R. (1999) Chemistry of waters from Furnas volcano, São Miguel, Azores: fluxes of volcanic carbon dioxide and leached material. *Journal of volcanology and geothermal research*, 92, 151-167.
- Chen, X., Wang, W., Shang, Q., Lou, Y., Liu, X., Cao, C. and Wang, Y. (2009) Experimental evidence for eukaryotic fossil preservation: Onion skin cells in silica solution. *Precambrian Research*, 170, 223-230.
- Childs, C.W., Matsue, N. and Yoshinaga, N. (1990) Ferrihydrite in volcanic ash soils of Japan. *Soil Science and Plant Nutrition*, 37, 299-311.
- Dahlgren, R.A., Saigusa, M. and Ugolini, F.C. (2004) The Nature, Properties and Management of Volcanic Soils. In: *Advances in Agronomy*, Volume 82, pp. 113-182. Academic Press.
- Dahlgren, R.A. and Walker, W.J. (1993) Aluminum release rates from selected Spodosol Bs horizons: Effect of pH and solid-phase aluminum pools. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 57-66.
- Day, R. and Jones, B. (2008) Variations in water content in opal-A and opal-CT from geyser discharge aprons. *Journal of sedimentary research*, 78, 301-315.
- Daza Brunet, R. and Bustillo Revuelta, M.A. (2014) Exceptional silica speleothems in a volcanic cave: A unique example of silicification and sub-aquatic opaline stromatolite formation (Terceira, Azores). *Sedimentology*, 61, 2113-2135.
- Daza Brunet, R., Bustillo Revuelta, M.A., Recio, C., Carvalho, M.R. and Nunes, J.C. (2014) Composición isotópica (d18O y dD) de espeleotemas silíceos en las cuevas volcánicas de Algar do Carvão y Branca Opala (Isla Terceira, Azores, Portugal). *Estudios Geológicos*, 70, 1-12.
- Daza, R. and Bustillo, M.A. (2013) Mineralogía de los bioespeleotemas de la "Galeria da Queimada" (Terceira, Azores). *Macla*, 17, 43-44.
- Daza, R. and Bustillo, M.A. (2014) Allophanic and ferric root-associated stalactites: biomineralization induced by microbial activity (Galeria da Queimada lava tube, Terceira, Azores). *Geological Magazine*, FirstView, 1-17.
- Daza, R., Bustillo, M.A., Carvalho, M.R., Nunes, J.C. and Pereira, F. (2012) Distribución, composición y génesis de depósitos silíceos en la cueva volcánica de Branca Opala (Terceira, Islas Azores). *Geogaceta*, 52, 37-40.
- De los Ríos, A., Bustillo, M.A., Ascaso, C. and Carvalho, M.R. (2011) Bioconstructions in ochreous speleothems from lava tubes on Terceira Island (Azores). *Sedimentary geology*, 236, 117-128.
- Dixon, J.B. and Weed, S.B. (1989) Minerals in soil environments. Soil Science Society of America Inc.

- (SSSA).
- Dosso, L., Bougault, H., Langmuir, C., Bollinger, C., Bonnier, O. and Etoubleau, J. (1999) The age and distribution of mantle heterogeneity along the Mid-Atlantic Ridge (31–41°N). *Earth and Planetary Science Letters*, 170, 269-286.
- Dove, P.M. and Rimstidt, J.D. (1994) Silica-Water Interactions. In: *Silica: Physical Behavior, Geochemistry & Materials Applications*. (Eds J.P. Heaney, C.T. Prewitt and G.V. Gibbs), 29, pp. 259-308. *Reviews In Mineralogy*, mineralogical Society of America.
- Eggleton, R.A. (1987) Noncrystalline Fe-Si-Al-oxyhydroxides. *Clays and Clay Minerals*, 35, 29-37.
- Ehrlich, H.L. (1997) Microbes and metals. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 48, 687-692.
- Emerson, D. and Revsbech, N.P. (1994) Investigation of an Iron-Oxidizing Microbial Mat Community Located near Aarhus, Denmark: Field Studies. *Applied and Environmental Microbiology*, 60, 4022-4031.
- Emerson, D. and Weiss, J.V. (2004) Bacterial Iron Oxidation in Circumneutral Freshwater Habitats: Findings from the Field and the Laboratory. *Geomicrobiology Journal*, 21, 405-414.
- Ferreira, M.P. and Azevedo, J.M. (1995) Evolução geológica do arquipélago dos Açores baseada na geocronologia: Seminário "Geologia Atlantica" Associação Portuguesa de Geólogos, Ponta Delgada., 9.
- Ferreira, T. (1994) Contribuição para o estudo das emissões gasosas associadas a processos de vulcanismo no Arquipélago dos Açores. In: *Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica* (Ed U.d. Açores), pp. 183, Ponta Delgada.
- Ferreira, T. and Oskarsson, N. (1999) Chemistry and isotopic composition of fumarole discharges of Furnas caldera. *Journal of volcanology and geothermal research*, 92, 169-179.
- Forjaz, V.H., França, Z. and Nunes, J.C. (2001) Serretian: a new type of submarine eruptions. In: *Cities on Volcanoes 2*. (Ed A. book), pp. 39, Auckland, New Zealand.
- Forjaz, V.H., Serralheiro, A. and Nunes, J.C. (1990) Carta vulcanológica dos Açores à escala 1:200000; Grupo Central, 1 folha, U.A./C.V./I.N.I.C. - S.R.P.C., Ponta Delgada.
- Forjaz, V.H., Tavares, J.M., Brito de Azevedo, E.M.V., Gonçalves, J.F., Gonçalves, M.C., Nunes, J.C., Serrão dos Santos, R., Barreiros, J.P., Cardigos, F., Cardigos, G., Silva, P.H., Barcelos, P., França, Z., Dentinho, T., Silva, V., Serpa, V., Costa, M.P. and Magalhães, L. (2004) Atlas Básico dos Açores: assim também nasceram todas as Ilhas dos Açores. *Observatório Vulcanológico e Geotérmico dos Açores*.
- Forti, P. (1992) Cave minerals in volcanic caves: Acta I° Incontro Internacional de Vulcanoespeleologia das Ilhas Atlânticas, pp. 91-97, Pico, Açores.
- Forti, P. (2001) Biogenic speleothems: an overview. *International Journal of Speleology*, 30, 39-56.
- Forti, P. (2005) Genetic processes of cave minerals in volcanic environments: An overview. *Journal of cave and Karst Studies*, 67, 3-13.
- Forti, P., Galli, E. and Rossi, A. (2003) Minerogenesis in some volcanic caves of Kenya. *International Journal of Speleology*, 32 (1/4), 1-16.
- Forti, P., Giudice, G., Marino, A. and Rossi, A. (1994) La Grotta Cutrona (MC1) sul Monte Etna e i suoi speleotemi metastabili. In: *Atti Congresso Regionale di Speleologia*, Catania, pp. 125-151.
- Forti, P., Panzica La Manna, M. and Rossi, A. (1996) The peculiar mineralogical site of the Alum cave (Vulcano, Sicily). In: *7th International Symposium on Vulcanospeleology*, Canarie 1994, pp. 35-44.
- Fortin, D., Ferris, F.G. and Scott, S.D. (1998) Formation of Fe-silicates and Fe-oxides on bacterial surfaces in samples collected near hydrothermal vents on the Southern Explorer Ridge in the northeast Pacific Ocean. *American Mineralogist*, 83, 1399-1408.
- Fortin, D. and Langley, S. (2005) Formation and occurrence of biogenic iron-rich minerals. *Earth-Science Reviews*, 72, 1-19.

- Fournier, R. (1985) The behavior of silica in hydrothermal solutions. *Reviews in Econ. Geol.*, 2, 45-61.
- França, Z. (1993) Contribuição para o estudo dos xenólitos sieníticos do Arquipélago dos Açores, . In: Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica (Ed U.d. Açores), pp. 216, Ponta Delgada.
- França, Z., Cruz, J.V., Nunes, J.C. and Forjaz, V.H. (2003) Geologia dos Açores: uma perspectiva actual. *Acoreana*, 10, 11-140.
- Gabriel, C. R. and D. E. Northup (2013). Microbial ecology: caves as an extreme habitat. *Cave Microbiomes: A Novel Resource for Drug Discovery*, Springer: 85-108.
- Gérard, M., Caquineau, S., Pinheiro, J. and Stoops, G. (2007) Weathering and allophane neoformation in soils developed on volcanic ash in the Azores. *European Journal of Soil Science*, 58, 496-515.
- González Martínez, S.P. (1972) Caracterización de la fabricación arcilla en algunos suelos derivados de cenizas volcánicas de Costa Rica, Instituto interamericano de ciencias agrícolas de la OEA, Turrialba, Costa Rica, 89 pp.
- Grathoff, G., Peterson, C. and Beckstrand, D. (2003) Coastal dune soils in Oregon, USA, forming allophane, imogolite and gibbsite. 2001. *A Clay Odyssey*. In: *Proceedings of the 12 th International Clay Conference*, Bahia Blanca, pp. 197-204.
- Gromet, L.P., Haskin, L.A., Korotev, R.L. and Dymek, R.F. (1984) The "North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2469-2482.
- Hallbeck, L. and Pedersen, K. (1991) Autotrophic and mixotrophic growth of *Gallionella ferruginea*. *Journal of General Microbiology*, 137, 2657-2661.
- Handley, K. and Campbell, K. (2011) Character, Analysis, and Preservation of Biogenicity in Terrestrial Siliceous Stromatolites from Geothermal Settings. In: *STROMATOLITES: Interaction of Microbes with Sediments* (Eds V. Tewari and J. Seckbach), Cellular Origin, Life in Extreme Habitats and Astrobiology, 18, pp. 359-381. Springer Netherlands.
- Handley, K.M., Campbell, K.A., Mountain, B.W. and Browne, P.R.L. (2005) Abiotic-biotic controls on the origin and development of spicular sinter: in situ growth experiments, Champagne Pool, Waiotapu, New Zealand. *Geobiology*, 3, 93-114.
- Handley, K.M., Turner, S.J., Campbell, K.A. and Mountain, B.W. (2008) Silicifying Biofilm Exopolymers on a Hot-Spring Microstromatolite: Templating Nanometer-Thick Laminae. *Astrobiology*, 8, 747-770.
- Hathaway, J. J. M., R. L. Sinsabaugh, Dapkevicius, L. E. & Northup D.E., (2013). Diversity of Ammonia Oxidation (amoA) and Nitrogen Fixation (nifH) Genes in Lava Caves of Terceira, Azores, Portugal." *Geomicrobiology Journal* 31(3): 221-235.
- Hathaway, J.J.M., Garcia, M.G., Balasch, M.M., Spilde, M.N., Stone, F.D., Dapkevicius, M.D.L.N.E., Amorim, I.R., Gabriel, R., Borges, P.A.V. and Northup, D.E. (2014) Comparison of Bacterial Diversity in Azorean and Hawai'ian Lava Cave Microbial Mats. *Geomicrobiology Journal*, 31, 205-220.
- Herdianita, N.R., Browne, P.R.L. and Rodgers, K.A. (2000) Mineralogical and textural changes accompanying ageing of silica sinter. *Mineralium deposita*, 35, 48-62.
- Hill, C.A. (1999) Mineralogy of Kartchner Caverns, Arizona. *Journal of caves and karst studies*, 61, 73-78.
- Hill, C.A. and Forti, P. (1997) Cave minerals of the world. National speleological society Huntsville, Alabama, USA, 463 pp.
- Iler, R.K. (1979) The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. Wiley, New York, United States, 886 pp.
- Jakobsson, S.B., Jónsson, S.S. and Leonardsen, E. (1992) Encrustations from lava caves in Surtsey, Iceland. A preliminary report: Surtsey Research. Project Report, 10, 73-78.
- Jambor, J.L. and Dutrizac, J.E. (1998) Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide. *Chemical Reviews*, 98, 2549-2586.

- James, J., Jennings, J. and Dyson, H. (1982) Mineral decoration and weathering of the caves. Wombeyan Caves: Sydney Speleological Society, Paper, 8, 121-136.
- James, R.E. and Ferris, F.G. (2004) Evidence for microbial-mediated iron oxidation at a neutrophilic groundwater spring. *Chemical geology*, 212, 301-311.
- Jasinska, E.J., Knott, B. and McComb, A.J. (1996) Root mats in ground water: a fauna-rich cave habitat. *Journal of the North American Benthological Society*, 508-519.
- Jones, B. (2001) Microbial Activity in Caves-A Geological Perspective. *Geomicrobiology Journal*, 18, 345-357.
- Jones, B., Renaut, R. and Konhauser, K. (2005) Genesis of large siliceous stromatolites at Frying Pan Lake, Waimangu geothermal field, North Island, New Zealand. *Sedimentology*, 52, 1229-1252.
- Jones, B. and Renaut, R.W. (2007) Selective mineralization of microbes in Fe-rich precipitates (jarosite, hydrous ferric oxides) from acid hot springs in the Waiotapu geothermal area, North Island, New Zealand. *Sedimentary geology*, 194, 77-98.
- Jones, B., Renaut, R.W. and Rosen, M.R. (1997) Biogenicity of silica precipitation around geysers and hot-spring vents, North Island, New Zealand. *Journal of sedimentary research*, 67, 88-104.
- Jones, B., Renaut, R.W. and Rosen, M.R. (2001) Microbial Construction of Siliceous Stalactites at Geysers and Hot Springs: Examples from the Whakarewarewa Geothermal Area, North Island, New Zealand. *Palaios*, 16, 73-94.
- Jones, J.B. and Segnit, E.R. (1971) The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases. *Journal of the Geological Society of Australia*, 18, 57-68.
- Jongmans, A.G., Verburg, P., Nieuwenhuys, A. and van Oort, F. (1995) Allophane, imogolite, and gibbsite in coatings in a Costa Rican Andisol. *Geoderma*, 64, 327-342.
- Julien, C.M., Massot, M. and Poinson, C. (2004) Lattice vibrations of manganese oxides: Part I. Periodic structures. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60, 689-700.
- Kasama, T. and Murakami, T. (2001) The effect of microorganisms on Fe precipitation rates at neutral pH. *Chemical geology*, 180, 117-128.
- Kashima, N., Irie, T. and Kinoshita, N. (1987) Diatoms, contributors of coralloid speleothems, from Togawa-Sakaidani-do cave in Miyazaki Prefecture, Central Kyushu, Japan *International Journal of Speleology*, 16, 95-100.
- Katsoyiannis, I.A. and Zouboulis, A.I. (2004) Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterization. *Water Research*, 38, 1922-1932.
- Kawano, M. and Tomita, K. (2002) Microbiotic formation of silicate minerals in the weathering environment of a pyroclastic deposit. *Clays and Clay Minerals*, 50, 99-110.
- Kennedy, C.B., Scott, S.D. and Ferris, F.G. (2003) Ultrastructure and potential sub-seafloor evidence of bacteriogenic iron oxides from Axial Volcano, Juan de Fuca Ridge, north-east Pacific Ocean. *FEMS Microbiology Ecology*, 43, 247-254.
- Knauth, L.P. and Epstein, S. (1976) Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular and bedded cherts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 1095-1108.
- Konhauser, K.O. (2007) Introduction to geomicrobiology. Blackwell Science Ltd, Oxford, UK, 425 pp.
- Konhauser, K.O., Jones, B., Reysenbach, A.L. and Renaut, R.W. (2003) Hot spring sinters: keys to understanding Earth's earliest life forms. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 40, 1713-1724.
- Konhauser, K.O., Phoenix, V.R., Bottrell, S.H., Adams, D.G. and Head, I.M. (2001) Microbial-silica interactions in Icelandic hot spring sinter: possible analogues for some Precambrian siliceous stromatolites. *Sedimentology*, 48, 415-433.
- Lalonde, S.V., Konhauser, K.O., Reysenbach, A.-L. and Ferris, F.G. (2005) The experimental silicification of

- Aquificales and their role in hot spring sinter formation. *Geobiology*, 3, 41-52.
- Lizcano, A., Herrera, M. and Santamarina, J. (2006) Suelos derivados de cenizas volcánicas en Colombia 1. *Revista Internacional de Desastres Naturales, Accidentes e Infraestructura Civil*, 6.
- Lourenço, N., Miranda, J.M., Luis, J.F., Ribeiro, A., Mendes Victor, L.A., Madeira, J. and Needham, H.D. (1998) Morpho-tectonic analysis of the Azores volcanic plateau from a new bathymetric compilation of the area. *Marine Geophysical Researches*, 20, 141-156.
- Lynne, B.Y. (2012) Mapping vent to distal-apron hot spring paleo-flow pathways using siliceous sinter architecture. *Geothermics*, 43, 3-24.
- Lynne, B.Y., Campbell, K.A., Moore, J. and Browne, P.R.L. (2008) Origin and evolution of the Steamboat Springs siliceous sinter deposit, Nevada, U.S.A. *Sedimentary geology*, 210, 11-131.
- Lloyd, E.F. and Collis, S.K. 1981. Geothermal prospection-Ilha Terceira, Acores: Geological report: Geothermal Energy New Zealand Ltd., under contract to the Secretaria Regional do Comercio e Industria, Governo Regional dos Acores.
- Marino, A. (1994) La buca della Marinite. *Bollettino dell'Accademia Gioenia di Scienze Naturali. Atti del 2° Convegno regionale di Speleologia*, 27. n 348, 231-241.
- Martin, D.E. and Lowe, L.E. (1989) Characterization And Classification Of Root Mat Horizons In Some Coastal British Columbia Podzols. *Canadian Journal of Soil Science*, 69, 17-23.
- Mata, S.A., Harwood, C.L., Corsetti, F.A., Stork, N.J., Eilers, K., Berelson, W.M. and Spear, J.R. (2012) Influence of gas production and filament orientation on stromatolite microfabric. *Palaaios*, 27, 206-219.
- McInnish, M.B., Bartley, J.K. and Kah, L. (2002) Environmental change recorded by stromatolite morphology: quantitative approaches. In: 2002 Denver Annual Meeting, Denver, CO, USA.
- Miller, A.Z., Pereira, M.F.C., Calaforra, J.M., Forti, P., Dionísio, A. and Saiz-Jimenez, C. (2014) Siliceous Speleothems and Associated Microbe-Mineral Interactions from Ana Heva Lava Tube in Easter Island (Chile). *Geomicrobiology Journal*, 31, 236-245.
- Minyard, M.L., Bruns, M.A., Martínez, C.E., Liermann, L.J., Buss, H.L. and Brantley, S.L. (2011) Halloysite Nanotubes and Bacteria at the Sapolite-Bedrock Interface, Rio Icacos Watershed, Puerto Rico
- All rights reserved. No part of this periodical may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording, or any information storage and retrieval system, without permission in writing from the publisher. Permission for printing and for reprinting the material contained herein has been obtained by the publisher. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 75, 348-356.
- Mironova-Ulman, N., Kuzmin, A. and Grube, M. (2009) Raman and infrared spectromicroscopy of manganese oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, 480, 97-99.
- Miyata, N., Tani, Y., Sakata, M. and Iwahori, K. (2007) Microbial manganese oxide formation and interaction with toxic metal ions. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 104, 1-8.
- Monty, C.L.V. (1976) The Origin and Development of Cryptalgal Fabrics. In: *Developments in Sedimentology* (Ed M.R. Walter), 20, pp. 193-249. Elsevier, Amsterdam.
- Moore, D.M. and Reynolds, R.C. (1989) X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press., 332 pp.
- Moschen, R., Lücke, A., Parplies, J., Radtke, U. and Schleser, G.H. (2006) Transfer and early diagenesis of biogenic silica oxygen isotope signals during settling and sedimentation of diatoms in a temperate freshwater lake (Lake Holzmaar, Germany). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4367-4379.
- Murray, J.W., Dillard, J.G., Giovanoli, R., Moers, H. and Stumm, W. (1985) Oxidation of Mn(II): Initial mineralogy, oxidation state and ageing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 463-470.
- Navarro, A., Lourenço, N., Chorowicz, J., Miranda, J.M. and Catalão, J. (2009) Analysis of geometry of volcanoes and faults in Terceira Island (Azores): Evidence for reactivation tectonics at the EUR/

- AFR plate boundary in the Azores triple junction. *Tectonophysics*, 465, 98-113.
- Nordstrom, D.K. and Southam, G. (1997) Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. *Reviews in mineralogy*, 35, 361-390.
- Northup, D., Hathaway, J.M., Snider, J., Balasch, M., Garcia, M., Dapkevicius, M.N.E., Gabriel, C., Stone, F., Spilde, M. and Boston, P. (2012) Life in Earth's Lava Caves: Implications for Life Detection on Other Planets. In: *Life on Earth and other Planetary Bodies* (Eds A. Hanslmeier, S. Kempe and J. Seckbach), *Cellular Origin, Life in Extreme Habitats and Astrobiology*, 24, pp. 459-484. Springer Netherlands.
- Northup, D.E., Melim, L.A., Spilde, M.N., Hathaway, J.J.M., Garcia, M.G., Moya, M., Stone, F.D., Boston, P.J., Dapkevicius, M.L.N.E. and Riquelme, C. (2011) Lava Cave Microbial Communities Within Mats and Secondary Mineral Deposits: Implications for Life Detection on Other Planets. *Astrobiology*, 11, 601-618.
- Northup, D.L., KH. (2001) Geomicrobiology of caves: A Review. *Geomicrobiology Journal*, 18, 199-122.
- Nunes, J.C. (1999) A actividade vulcânica na ilha do Pico do Plistocénico Superior ao Holocénico: mecanismo eruptivo e hazard vulcânico., Universidade dos Açores, Ponta Delgada, 357 pp.
- Nunes, J.C. (2000) Notas sobre a geologia da Ilha Terceira (Açores). *Acoreana*, 9, 205-215.
- Nunes, J.C. (2004) Atlas Básico dos Açores: Observatório Vulcanológico e Geotérmico dos Açores, Ponta Delgada, São Miguel, Azores. . OVGA- Observatório Vulcanológico e Geotérmico dos Açores., 60-62 pp.
- Nunes, J.C., Carvalho, M.R., Cruz, J.V. and França, Z. (2001) Novos dados do campo fumarólico da Montanha do Pico (Açores). In: BOSKI, T., C. ROCHA, C. VEIGA-PIRES, D. MOURA, E. FERREIRA & MATA, J. (Ed A.d.V.C.d.G.d.P.d.L. Portuguesa), pp. 632-635, Faro, Azores.
- Nunes, J.C., Garcia, P., Lima, E.A., Costa, M.P. and Pereira, F. (2008) New Geological Insights for the Azores Islands (Portugal) Lava Caves. In: XIII International Symposium on Vulcanospeleology, 1-10 setembro. Korea.
- Parfitt, R.L. (1990) Allophane in New Zealand: A Review. *Australian Journal of Soil Research*, 28, 340-360.
- Parfitt, R.L. (2009) Allophane and imogolite: role in soil biogeochemical processes. *Clay Minerals*, 44, 135-155.
- Pepe-Ranney, C., Berelson, W.M., Corsetti, F.A., Treants, M. and Spear, J.R. (2012) Cyanobacterial construction of hot spring siliceous stromatolites in Yellowstone National Park. *Environmental Microbiology*, 14, 1182-1197.
- Petryshyn, V.A. and Corsetti, F.A. (2011) Analysis of growth directions of columnar stromatolites from Walker Lake, western Nevada. *Geobiology*, 9, 425-435.
- Phoenix, V.R., Adams, D.G. and Konhauser, K.O. (2000) Cyanobacterial viability during hydrothermal biomineralisation. *Chemical geology*, 169, 329-338.
- Phoenix, V.R., Konhauser, K.O. and Ferris, F.G. (2003) Experimental study of iron and silica immobilization by bacteria in mixed Fe-Si systems: implications for microbial silicification in hot springs. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 40, 1669-1678.
- Phoenix, V.R., Martinez, R.E., Konhauser, K.O. and Ferris, F.G. (2002) Characterization and Implications of the cell surface reactivity of *Calothrix* sp. strain KC97. *Applied and Environmental Microbiology*, 68, 4827-4834.
- Pinheiro, J. (2012) Caracterização geral dos solos da ilha Terceira (Açores) que se enquadram na Ordem Andisol. In: V Congresso Ibérico da Ciência do Solo 2012 - Guia de Campo. Excursão técnico-científica. Os Andossolos da ilha Terceira e paisagens associadas, pp. 26-41, Isla Terceira, Azores.
- Pinheiro, J., Salguero, M.T. and Rodriguez, A. (2004) Genesis of placic horizons in Andisols from Terceira

- Island Azores—Portugal. CATENA, 56, 85-94.
- Poppe, L.J., Paskevich, V.F., Hathaway, J.C. and Blackwood, D.S. (2001) A laboratory manual for X-ray powder diffraction. Open-File Report - U. S. Geological Survey, Report: OF 01-0041, 1 disco.
- Preiss, W.V. (1976) Basic Field and Laboratory Methods for the Study of Stromatolites. In: *Developments in Sedimentology* (Ed M.R. Walter), 20, pp. 5-13. Elsevier, Amsterdam.
- Reid, R.P., Visscher, P., Decho, A., Stolz, J.F., Bebout, B., Dupraz, C., Macintyre, I., Paerl, H., Pinckney, J. and Prufert-Bebout, L. (2000) The role of microbes in accretion, lamination and early lithification of modern marine stromatolites. *Nature*, 406, 989-992.
- Rentz, J.A., Kraiya, C., Luther, G.W. and Emerson, D. (2007) Control of Ferrous Iron Oxidation within Circumneutral Microbial Iron Mats by Cellular Activity and Autocatalysis. *Environmental Science & Technology*, 41, 6084-6089.
- Rollinson, H.R. (1993) *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Longman Scientific & Technical, Essex, 352 pp.
- Rossi, C., Lozano, R.P., Isanta, N. and Hellstrom, J. (2010) Manganese stromatolites in caves: El Soplao (Cantabria, Spain). *Geology*, 38, 1119-1122.
- Schinteie, R., Campbell, K.A. and Browne, P.R. (2007) Microfacies of stromatolitic Sinter from acid-sulphate-chloride springs at Parariki stream, Rotokawa Geothermal Field, New Zealand. *Palaeontologia electronica*, 10, 33.
- Searle, R. (1980) Tectonic pattern of the Azores spreading centre and triple junction. *Earth and Planetary Science Letters*, 51, 415-434.
- Self, S. (1973) Recent volcanism on Terceira, Azores, Imperial College, London, 236 pp.
- Self, S. (1982) Excursion Guide for field trip V2. Island of Terceira. *Arquipélago*, 3, 329-342.
- Self, S. and Gunn, B. (1976) Petrology, volume and age relations of alkaline and saturated peralkaline volcanics from Terceira, Azores. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 54, 293-313.
- Shaw, T.R. (1997) Historical introduction in Hill C. & Forti P. *Cave Minerals of the world*, N.S.S. p.28-43.
- Singh, B. and Mackinnon, I.D.R. (1996) Experimental transformation of kaolinite to halloysite. *Clays and Clay Minerals*, 44, 825-834.
- Smith, D.K. (1998) Opal, cristobalite, and tridymite: Noncrystallinity versus crystallinity, nomenclature of the silica minerals and bibliography. *Powder Diffraction*, 13, 2-19.
- Sujith, P. and Bharathi, P.L. (2011) Manganese oxidation by bacteria: biogeochemical aspects. In: *Molecular Biomineralization*, pp. 49-76. Springer.
- Taboroši, D. (2006) Biologically influenced carbonate speleothems. *Perspectives on Karst Geomorphology, Hydrology, and Geochemistry—A tribute volume to Derek C. Ford and William B. White*. Geological Society of America Special Paper, 404, 307-317.
- Takahashi, Y., Châtellier, X., Hattori, K.H., Kato, K. and Fortin, D. (2005) Adsorption of rare earth elements onto bacterial cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats. *Chemical geology*, 219, 53-67.
- Takahashi, Y., Yamamoto, M., Yamamoto, Y. and Tanaka, K. (2010) EXAFS study on the cause of enrichment of heavy REEs on bacterial cell surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 5443.
- Takashima, C., Kano, A., Naganuma, T. and Tazaki, K. (2008) Laminated Iron Texture by Iron-Oxidizing Bacteria in a Calcite Travertine. *Geomicrobiology Journal*, 25, 193-202.
- Tamas, T. and Ungureanu, R. (2010) Mineralogy of speleothems from four caves in the Purcăreț-Boiu Mare Plateau and the Baia Mare Depression (NW Romania). *Studia UBB, Geologia*, 55, 43-49.
- Tanaka, K., Tani, Y., Takahashi, Y., Tanimizu, M., Suzuki, Y., Kozai, N. and Ohnuki, T. (2010) A specific Ce oxidation process during sorption of rare earth elements on biogenic Mn oxide produced by *Acremonium* sp. strain KR21-2. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 5463-5477.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M. (1985) *The continental crust: Its composition and evolution*. Blackwell

- Science Ltd, Oxford, UK, 328 pp.
- Tazaki, K. (2005) Microbial formation of halloysite-like mineral. *Clays and Clay Minerals*, 53, 224-233.
- Tebo, B.M., Bargar, J.R., Clement, B.G., Dick, G.J., Murray, K.J., Parker, D., Verity, R. and Webb, S.M. (2004) Biogenic manganese oxides: properties and mechanisms of formation. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 32, 287-328.
- Tebo, B.M., Ghiorse, W.C., van Waasbergen, L.G., Siering, P.L. and Caspi, R. (1997) Bacterially mediated mineral formation: insights into manganese (II) oxidation from molecular genetic and biochemical studies. In: *Geomicrobiology: Interactions Between Microbes and Minerals* (Ed J.B.a.K. Nealon), pp. 225-266. Mineralogy Society of America, Washington.
- Thibaud, R., Gente, P. and Maia, M. (1998) A systematic analysis of the Mid-Atlantic Ridge morphology and gravity between 15°N and 40°N: Constraints of the thermal structure. *Journal of Geophysical Research*, 103, 223-243.
- Toner, B., Manceau, A., Webb, S.M. and Sposito, G. (2006) Zinc sorption to biogenic hexagonal-birnessite particles within a hydrated bacterial biofilm. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 27-43.
- Urrutia, M.M. and Beveridge, T.J. (1995) Formation of short-range ordered aluminosilicates in the presence of a bacterial surface (*Bacillus subtilis*) and organic ligands. *Geoderma*, 65, 149-165.
- Uysal, I.T., Gasparon, M., Bolhar, R., Zhao, J.-x., Feng, Y.-x. and Jones, G. (2011) Trace element composition of near-surface silica deposits-A powerful tool for detecting hydrothermal mineral and energy resources. *Chemical geology*, 280, 154-169.
- Varela, A., M. Dapkevicius and Northup, D.E., (2009) Microorganisms isolated from Azorean lava tubes have antimicrobial activity towards food-borne pathogens. *Actas do 9.*
- Vidal, J.R., Sanjurjo, J., Vaqueiro, M. and Fernández, D. (2010) Speleothems of Granite Caves. *Comunicações Geológicas*, 97, 71-80.
- Vidal, J.R. and Vaqueiro, M. (2007) Types of granite cavities and associated speleothems: genesis and evolution. *Nature Conservation*, 63, 41-46.
- Vogt, P.R. and Jung, W.Y. (2004) The Terceira Rift as hyper-slow, hotspot-dominated oblique spreading axis: A comparison with other slow-spreading plate boundaries. *Earth and Planetary Science Letters*, 218, 77-90.
- Wada, K. (1989) Allophane and imogolite. In: *Minerals in Soil Environments* (2nd ed.) (Ed J.B.D.a.S.B. Weed), Soil Science Society American, pp. 1051-1087.
- Wada, K. (1990) Minerals and mineral formation in soils derived from volcanic ash in the tropics. In: 9th International Clay Conference, 1, pp. 69-78, Strasbourg, 1989.
- Wada, S.-I. (1987) Adsorption of Al (III) on allophane, imogolite, goethite, and noncrystalline silica and the extractability of the adsorbed Al (III) in 1 M KCl solution. *Soil Science and Plant Nutrition*, 33, 487-491.
- Walter, M.R. (1977) Interpreting Stromatolites: These fossils can tell us much about past organisms and environments if we can learn to decode their message. *American Scientist*, 65, 563-571.
- Walter, M.R., Bauld, J. and Brock, T.D. (1972) Siliceous algal and bacterial stromatolites in hot spring and geyser effluents of yellowstone national park. *Science*, 178, 402-405.
- Walter, M.R., Bauld, J. and Brock, T.D. (1976) Microbiology and Morphogenesis of Columnar Stromatolites (Conophyton, Vacerrilla) from Hot Springs in Yellowstone National Park. In: *Developments in Sedimentology* (Ed M.R. Walter), Volume 20, pp. 273-310. Elsevier, Amsterdam.
- Webb, J., Joyce, E. and Stevens, N. (1982) Lava caves of Australia. In: *Proceedings of the Third International Symposium on Vulcanospeleology*. International Speleological Foundation, Seattle. p74-85.
- Webb, J.A. (1997) Skipton Lava Cave, Victoria, Australia: in Hill C.A., Forti P., *Cave Minerals of the World: National Speleological Society*, Huntsville. . 331-335.

- Webb, J.A. and Finlayson, B.L. (1987) Incorporation of Al, Mg, and water in opal-A--evidence from speleothems[secondary minerals found in caves. *American Mineralogist*, 72, 1204-10.
- Wells, N., Childs, C.W. and Downes, C.J. (1977) Silica Springs, Tongariro National Park, New Zealand—analyses of the spring water and characterisation of the alumino-silicate deposit. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 1497-1506.
- Willems, L., Compère, P., Hatert, F., Pouclet, A., Vicat, J.P., Ek, C. and Boulvain, F. (2002) Karst in granitic rocks, South Cameroon: cave genesis and silica and taranakite speleothems. *Terra Nova*, 14, 355-362.
- Williams, L.A. and Crerar, D.A. (1985) Silica diagenesis II. General mechanisms. . *Journal of Sedimentary Petrology*, 55, 312-321.
- Woo, K.S., Choi, D.W., Kim, R. and Kim, J.K. (2000) The origin of the speleothems in Dangcheomul Cave, Jeju Island, Korea. *Journal of the Geological Society of Korea* (in Korean, English abstract), 36 (4), 411-434.
- Wray, R.A.L. (1999) Opal and chalcedony speleothems on quartz sandstones in the Sydney region, southeastern Australia. *Australian Journal of Earth Sciences*, 46, 623-632.
- Wray, R.A.L. (2011) Alunite formation within silica stalactites from the Sydney Region, South-eastern Australia. *International Journal of Speleology*, 40, 109-116.
- Zbyszewski, G., Medeiros, A., Ferreira, O.V. and Assunção, C.T. (1971) Carta Geológica de Portugal na escala 1:50000; notícia explicativa da folha da ilha Terceira (Açores) (Ed S.G.d. Portugal), pp. 43, Lisboa.

